

УДК 541.121; 541 : 571

© 1990 г.

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЛИЯНИИ СРЕДЫ
НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ВОДОРОДНЫЕ
СВЯЗИ В ГАЗЕ И РАСТВОРЕ**

Эпштейн Л. М., Иогансен А. В.

Проанализированы результаты работ по изучению кислотно-основных равновесий в различных средах и в газовой фазе. Обсуждены способы определения центра протонирования в газе. Рассмотрены некоторые закономерности изменений электронных эффектов заместителей при переходе от газа к раствору. Продемонстрированы соотношения между прочностью ионных водородных связей и кислотно-основными свойствами соединений в газовой фазе, рассмотрены результаты моделирования эффектов сольватации в газе. Представлены новые данные о структуре и прочности молекулярных Н-комплексов в газовой фазе, а также об усилении Н-связи при сольватации.

Библиография — 130 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	229
II. Влияние водородных связей с растворителями на кислотно-основные равновесия	230
III. Ионные водородные связи в газе. Соотношения между прочностью этих связей и сродством к протону партнеров. Моделирование эффектов сольватации	238
IV. Строение молекулярных Н-комплексов в газовой фазе	242
V. Сольватация Н-связи	249
VI. Заключение	254

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых методов исследования реакций переноса протона в газовой фазе (ионный циклотронный резонанс и масс-спектрометрия высокого давления) привело к появлению нового отношения к проблеме влияния среды на строение и реакционную способность соединений. Выяснилось, что ранее роль этих факторов явно недооценивалась. Эффекты сольватации могут быть сравнимы по силе с электронным влиянием заместителей, а иногда и существенно превосходить его (см., например, [1, 2]). При этом роль водородных связей во многих случаях оказалась определяющей [3, 4].

В последние годы получены важные результаты, касающиеся энергетики образования ионных димеров и ионных кластеров с участием нескольких молекул растворителя в газовой фазе. На большом числе примеров проведено сравнение энергии образования таких кластеров с энергией сольватации ионов растворителем. Наряду с этим выявлены аналогии в сольватации ион-молекулярных и нейтральных Н-комплексов. Активно развиваются новые методы спектроскопии высокого разрешения, позволяющие устанавливать структуру межмолекулярных водородных связей в газовой фазе. Эта информация является прямой и надежной в отличие от получаемой в расчетах или на основе анализа масс-спектрометрических данных.

Современные представления о роли среды в кислотно-основных равновесиях опираются на сочетание экспериментальных исследований в газе и растворителях разных типов с квантовохимическими расчетами, к которым в последние годы добавились расчеты методами молекулярной механики и Монте-Карло. Не претендуя на полноту охвата всех

вопросов и всей литературы, мы предполагаем тем не менее наметить ориентиры в этой многообразной и быстро развивающейся области исследований. Целью нашего обзора является анализ различных методологических подходов, помогающих выделять роль водородных связей во влиянии среды на кислотно-основные равновесия.

II. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

1. Кислотно-основные свойства в воде и диполярных аprotонных растворителях

Основные представления об электронных эффектах заместителей сформулированы, как известно, на основе изучения кислотно-основных равновесий в водных средах. Исторически первыми исследованными в этом отношении кислотами были бензойные кислоты и фенолы, которые ионизируются в воде в удобной для изучения области кислотности. Переход к изучению кислотно-основных равновесий в диполярных аprotонных растворителях (ДАР) показал, что шкала кислотности в этих растворителях расширяется, появляется возможность различить величины кислотности соединений, обладавших в воде одинаковыми величинами pK_a . Эта особенность ДАР получила название «дифференцирующего действия» [5, 6]. Как правило, между величинами pK_a в ДАР и в протонсодержащих растворителях (ПР) для органических соединений одного класса наблюдаются линейные зависимости типа

$$pK_a(S) = \alpha pK_a + \beta, \quad (1)$$

где коэффициент α характеризует чувствительность к влиянию заместителей в ДАР. Величина α растет в ряду $H_2O < ROH < DAR$. Отклонения от линейной зависимости наблюдаются для кислот с орто-заместителями, которые образуют внутримолекулярные водородные связи, либо создают значительные стерические затруднения.

Дифференцирующее действие ДАР увеличивается по мере роста основности растворителя [7]. Так, для бензойных кислот коэффициент α увеличивается в ряду растворителей $H_2O(1) < CH_3OH(1,3) < (CH_3)_2CO(1,72) < CH_3NO_2(1,81) < DMAF(1,98) < CH_3CN(2,5) < DMSO(2,8)$ [8].

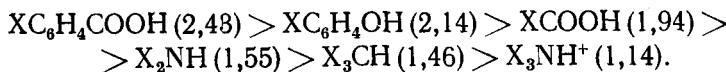
Анализируя различия между величинами pK_a в N-метилпирролидоне (НМП) и ДМСО, авторы [7] рассмотрели различные кислоты, образующие при ионизации окси-анионы (нафтолы, фенолы, бензойную, салициловую кислоты и др.). Величины $\Delta pK_a = pK_a(\text{НМП}) - pK_a(\text{ДМСО})$ растут по мере уменьшения кислотности от 0,45 до 1,95 pK_a . В более основных анионах заряд, локализованный на атоме кислорода, больше, и различие в стабилизации, которое достигается в среде НМП и ДМСО, возрастает. Об этом же свидетельствуют данные, полученные в среде DMAF и DMAA [9]. Между величинами pK_a в НМП и ДМСО имеется линейная зависимость:

$$pK_a(\text{НМП}) = 0,91pK_a(\text{ДМСО}) + b.$$

По мнению авторов, величины кислотности в ДМСО (а их известно больше 600) можно использовать для предсказания значений pK_a в любых карбоксамидных растворителях, а в отсутствие сильного ионного спаривания и в других ДАР.

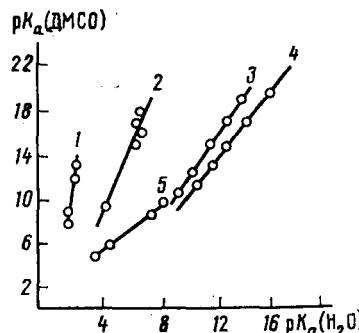
Известно, что при изучении кислотно-основных равновесий в ДАР необходимо учитывать осложняющее действие «гомосопряженных» водородных связей между кислотой и анионом [3, 9]. Константы образования таких связей в НМП [7], как и в DMAF [9], на порядок больше, чем в ДМСО. Однако образование гомосопряженных ионов энергетически выгодно даже в ДМСО. Так, равновесие $\text{PhOH} \dots \text{DMSO} + \text{PhO}^- \rightleftharpoons \text{PhO}^- \dots \text{HOPh} + \text{DMSO}$ смешено вправо. «Гомосопряженная» водородная связь $\text{PhO}^- \dots \text{HOPh}$ на 6,1 ккал/моль прочнее H-связи между фенолом и ДМСО [10].

Сопоставление величин α в выражении (1) для XН-кислот разных типов в ДМСО проведено в [11, 12]. Как видно из рис. 1, величина α максимальна для бензойных кислот и уменьшается в ряду:



Кислоты, в сопряженных основаниях которых заряд делокализован, отличаются пониженной способностью образовывать Н-связи $\text{H}^- \dots \text{HOH}$ с водой как донором протона. С уменьшением прочности Н-комплекса с анионом убывают и различия между кислотностями в воде и ДМСО ($\text{OH} > \text{NH} > \text{CH} > \text{NH}^+$).

Рис. 1. Зависимости между pK_a (ДМСО) и $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ для органических кислот разных классов: 1 — бензойные кислоты, 2 — фенолы, 3 — нитроанилины, 4 — СН-кислоты, 5 — аммониевые кислоты [11]



В случае заряженных (NH^+)-кислот заместители оказывают практически одинаковое влияние в ДМСО и в воде ($\alpha=1,1$), так как оба растворителя являются хорошими акцепторами протона ($\text{NH}^+ \dots \text{S}$) [11].

Еще одним широко известным способом оценки чувствительности к эффектам заместителей в зависимости от среды служит сопоставление коэффициентов ρ в уравнении Гамметта:

$$pK_a = pK_0 + \rho\sigma, \quad (2)$$

где pK_0 — значение pK_a в воде, σ — константа заместителя. Величина ρ значительно возрастает при переходе от H_2O к ДАР. На примерах бензойных кислот и фенолов это продемонстрировано в табл. 1.

Различие величин ρ в растворителях CH_3OH и ДМФ, принадлежащих к разным группам (ПР и ДАР), но имеющих близкую диэлектрическую проницаемость (ϵ), указывает на незначительность влияния неспецифических универсальных взаимодействий. Например, для бензойных кислот величина ρ в ДМФ примерно в 1,5 раза больше, чем в CH_3OH (табл. 1).

Для того, чтобы снизить влияние сольватационных факторов, нужно использовать максимально инертные растворители. Однако изучение реакций переноса протона в таких средах наталкивается на ряд трудностей, в том числе на технические, связанные с плохой растворимостью солей в этих растворителях, образованием водородных связей между реагентами, димеризацией кислот и др. Но главное осложнение заключается в том, что в малополярных средах с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon=2-6$) ионные пары фактически не диссоциируют

Таблица 1

Величины ρ в уравнении (2) для фенолов и бензойных кислот в разных средах

Соединения	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ДМФ	CH_3CN	ДМСО	Ссылки
Бензойные кислоты	1,0	1,38	1,66	—	2,03 2,3	2,37 2,4	2,57 2,4	[8] [9, 10]
Фенолы	2,1	—	—	2,25	4,5	4,7	4,88 4,29 5,3	[11] [9] [10]

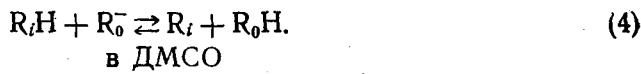
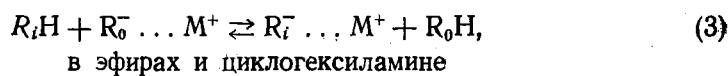
$(K_d \ll 10^{-8})$, а это приводит к зависимости наблюдаемой относительной силы кислот от природы основания, выбранного для сравнения (см., например, [13]).

Вопросы, связанные с влиянием кислотных и основных свойств партнеров и среды на переход протона и образование ионных пар кислоты с нейтральным основанием, интенсивно исследуются в последние годы методами молекулярной спектроскопии и низкотемпературной ЯМР спектроскопии. Они достаточно подробно изложены в обзорах [14, 15]. Проблемам образования сильных водородных связей и ионных пар с заряженными кислотами посвящен большой цикл исследований, обобщенных в [16]¹.

2. Кислотно-основные равновесия в относительно инертных средах

Кислотно-основные равновесия в диметоксистане (ДМЭ), циклогексиламине (ЦГА), а позднее в тетрагидрофуране (ТГФ) удалось исследовать на примере СН-кислот, образующих сильно делокализованные карбанионы и не склонных к ионной агрегации, а затем и на примере кислот, карбанионы которых содержат заместители с локализованным на них зарядом [17, 18]. В последнее время получены данные о кислотности полиарилметанов и флуоренов в тетрагидрофуране [19, 20], проведено сопоставление величин pK_a для серосодержащих соединений в ЦГА и ДМСО [21].

Были предложены соотношения, связывающие ион-парную кислотность в сравнительно инертных средах с «ионной» кислотностью в ДМСО, где соли полностью диссоциированы [22—24]. Сравнивали два типа равновесий:



Для нахождения ион-парной ($pK_{ип}$) как и свободно-ионной ($pK_{и}$) кислотности используется обычное соотношение

$$pK = pK_0 + \lg K_D$$

в применении к равновесиям (3) и (4). Зная константы диссоциации (K_d) ионных пар, определяемые спектрофотометрически или кондуктометрически, можно от величины $pK_{ип}$ перейти к свободно-ионной кислотности в малополярных средах (pK'):

$$pK' = pK_{ип} + \lg (K_d / K_D), \quad (5)$$

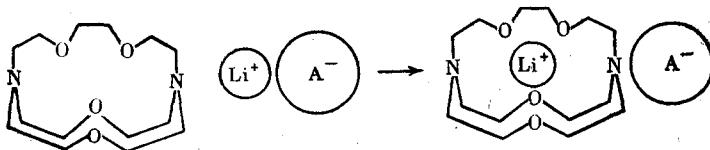
где K_d — константа диссоциации ионной пары стандартного карбаниона с катионом. Показано, что величины pK' практически совпадают с $pK_{и}$ в ДМСО. Различия между $pK_{ип}$ и $pK_{и} \approx pK'$ зависят от структуры карбаниона, а также от способности катиона образовывать ионные пары. Они максимальны для анионов, заряд которых локализован на заместителе. При замене катиона различия максимальны для Li^+ и уменьшаются с увеличением размера катиона.

Опубликованные в 1988 г. результаты изучения ион-парной и ионной кислотности в ТГФ [20] прекрасно согласуются с выводами работ [23, 24]. Разность величин ион-парной и ионной кислотности в ДМЭ и ТГФ составляет меньше 0,2 единиц pK . Величины pK_a в ТГФ, ЦГА и ДМЭ связаны между собой линейными зависимостями, причем коэффициент α близок к единице (0,999—1,02) [21].

В рамках нового подхода к изучению кислотно-основных свойств в малополярных средах и анализу влияния сольватации [25, 26] для построения шкалы кислотности предложено использовать крипраты литий-органических соединений. Систематическое спектральное и кондукто-

¹ См. также Перельгин И. С./Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 164.

метрическое изучение литиевых солей алифатических и жирноароматических углеводородов в присутствии криптандов позволило надежно установить, что они вне зависимости от полярности среды образуют разделенные криптандом ионные пары.



Так, 4,7,13,18-тетраокса-1,10-диазабицикло[8.5.5]эйказан образует прочный комплекс включения с катионом лития, экранируя его от растворителя и аниона. В результате ион-парная кислотность в малополярных средах линейно связана с ионной кислотностью в ДМСО с коэффициентом α , практически равным единице. Так, для ТГФ:

$$pK_a(\text{ДМСО}) = 1,01 pK_a(\text{TGF}) + 17,2. \quad (6)$$

Авторы связали ионную кислотность в растворителе в условиях отсутствия специфической сольватации с кислотностью в газовой фазе

$$\delta G^S(\text{HA}/\text{HA}_0)_i = \delta \Delta G_A^{\text{газ}}(\text{HA}/\text{HA}_0)_i + b/\epsilon_S. \quad (7)$$

Таким образом, ионная кислотность в этих условиях является линейной функцией величины $1/\epsilon$. Полученные, согласно (7), значения $\Delta G_A^{\text{газ}}$ совпали с данными прямых определений (правда, пока известны только четыре таких определения).

Таким образом, в настоящее время надежно установлено дифференцирующее действие диполярных аprotонных растворителей, связанное преимущественно с ослаблением сольватации анионов за счет образования H-связей. Найдены подходы к установлению шкал кислотности СН-кислот в малополярных средах. Можно ожидать, что использование криптандов позволит изучать кислотно-основные свойства кислот других типов в таких средах.

3. Кислотно-основные свойства в газовой фазе и в растворе

Исследования кислотно-основных равновесий, ведущиеся в нарастающем темпе, позволили накопить большой объем данных для разных классов органических соединений (см. обзоры [2, 3, 27], монографии [18, 28]). Эти результаты потребовали пересмотра представлений об электронных эффектах заместителей. Современная теория внутримолекулярных взаимодействий между заместителем и реакционным центром основывается на неэмпирических расчетах молекулярных орбиталей, а для качественного рассмотрения привлекает достаточно приближенную модель точечных зарядов ([2, 29] и ссылки в них).

Чувствительность к влиянию заместителей в газовой фазе для большинства классов органических соединений выше, чем в ДАР, и значительно выше, чем в воде, иными словами, согласно терминологии, принятой при описании кислотно-основных равновесий в растворах, «дифференцирующее действие» газовой фазы максимальное. Однако поскольку кислотность в газе является собственной «внутренней» кислотностью, правильнее говорить о действии среды, нивелирующем электронное влияние заместителей.

Главным фактором, ответственным за нивелировку кислотных свойств в ПР и воде, признано образование водородных связей с анионами. Так, чувствительность производных бензойных кислот к влиянию заместителей в газовой фазе максимальна: в воде она уменьшается в 10,6 раз, а в ДМСО почти в 4 раза [2]. Интересно, что нивелирующее действие водной среды убывает по мере ослабления способности образующихся анионов быть донорами электронов в H-комплексах $\text{A}^- \dots \text{HOH}$ и не

проявляется в случае карбанионов с сильно делокализованным зарядом [2, 18]. Последовательность изменения коэффициента α в ряду XCH_5COOH (10,6) > XCH_5OH (6,6) > XCOOH (3,5) > X_3CH (1) согласуется с последовательностью, полученной для тех же типов XН-кислот в ДМСО (см. с. 231).

Сопоставление теплот гидратации и термодинамических характеристик депротонирования в газе и воде показало, что большая часть выигрыша в энергии ионизации, которая наблюдается при усилении электроноакцепторных свойств заместителей, компенсируется уменьшением энергии гидратации образующегося аниона. Значительное ослабление способности таких анионов образовывать водородные связи определяется делокализацией отрицательного заряда и приводит к дестабилизации анионов. Равновесие смещается в сторону недиссоциированной кислоты. В результате интервал изменения кислотности в воде сужается [2, 3]. Предложена обобщенная схема влияния растворителя [30], в которой рассматривается специфическое взаимодействие растворителя с кислотой и сопряженным анионом, включая образование Н-комплексов с такими заместителями, как COR, NO₂, SO₂Ph и др. Например, установлено, что в случае *n*- и *m*-замещенных фенолов наблюдается строгая линейная зависимость между ΔG (газ) и $\Delta G(\text{H}_2\text{O})$ (коэффициент $\alpha=6,6$), отклонения от которой связаны со специфической сольватацией заместителей [30].

Детальный анализ влияния различных сольватационных эффектов на реакцию протонирования замещенных пиридинов [31—33] позволил установить, что главную роль в ослаблении эффекта заместителей в воде играют водородные связи с ионами пиридиния ($\text{XPy}^+ \cdots \text{HOH}$). Энергия образования ионных Н-комплексов в 5 раз больше энергии нейтральных Н-связей замещенных пиридинов $\text{XPyH}^+ \cdots \text{O}_2\text{H}$. Сужение интервала изменений основности в воде определяется противоположным влиянием заместителя на образование ионных Н-связей и протонирование. Заметим, что на основе сольватационной модели водородной связи получено хорошо согласующееся с экспериментом количественное описание нивелировки в воде (ослабление эффекта заместителей в 3 раза) [31]. Аномально низкую основность 2,6-трит-Ви-пиридина в воде объясняют стерическими препятствиями гидратации. В газовой фазе это соединение является очень сильным основанием [32]. Такой же эффект обнаружен недавно при исследовании других стерически затрудненных пирилинов [33].

Сравнение изменений основности двух групп вторичных аминов в газовой фазе и воде [34] показало значительную нивелировку влияния алкильных заместителей в H_2O ($\alpha=4,3$). Введение в алкильный заместитель функциональных группировок, содержащих гетероатомы и делокализующих заряд, уменьшает этот эффект в 1,6 раза (рис. 2). В водной среде происходит не только уменьшение электронного влияния заместителей, но и изменение относительного вклада составляющих этого влияния. Эффект поляризуемости в газовой фазе является доминирующим, а в воде его роль по сравнению с индуктивно-полевым резко уменьшается. Такое же изменение вкладов составляющих электронного эффекта отмечалось и для других классов органических соединений [2, 29]. В случае первичных аминов влияние сольватации за счет образования дополнительных Н-связей оказывается более существенным, чем электронное влияние заместителя [34] (точка для R=H не ложится на прямую, рис. 2). Ранее влияние водородных связей на процессы ионной гидратации первичных аминов рассматривалось [35] на основе данных о дозированной сольватации в газе (подробнее такой подход рассмотрен в следующем разделе). Роль Н-связей подтверждена теоретическим анализом на уровне неэмпирических квантовохимических расчетов [36].

При изучении кислотно-основных равновесий в газовой фазе обнаружено, что сольватационные взаимодействия могут не только уменьшать различия в силе кислот и оснований, но и изменять порядок расположения сходно построенных соединений.

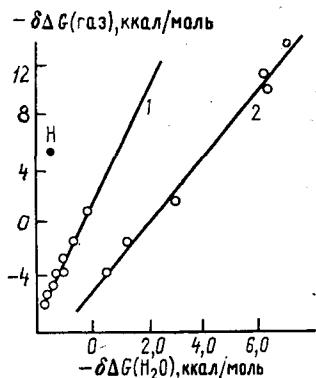


Рис. 2

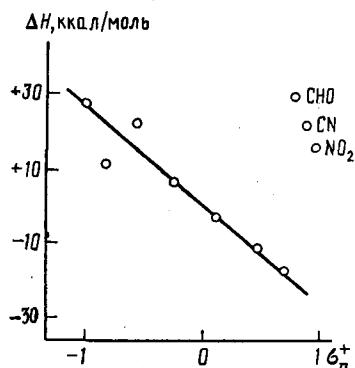


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между величинами основности $\delta\Delta G$ вторичных аминов в газе и в воде: 1 — $R\text{NH}_2$ (наклон 4,3) 2 — $X\text{CH}_2\text{NH}_2$ (наклон 2,7) [34]

Рис. 3. Корреляция между основностью PhX в газовой фазе и константами σ_n^+ заместителей [41]

Ряд примеров противоположной последовательности изменения термодинамических характеристик диссоциации замещенных галоидуксусных кислот, алифатических спиртов, тиолов и аминов в газе и воде обсуждался в обзорах [1, 2]. Установлено, что кислотность алифатических XH -кислот в газе изменяется в порядке обратном установленному ранее для водной и водно-спиртовой сред: в газе $\text{MeXH} < \text{EtXH} < \text{PrXH} < \text{трет-BuXH}$, в воде $\text{трет-BuXH} < \text{PrXH} < \text{EtXH} < \text{MeXH}$. Отсюда следует, что сила этих кислот в воде и спиртах определяется не электронным влиянием заместителей, а сольватационными взаимодействиями с соответствующими анионами [2, 37]. Согласно квантовохимическим расчетам, поляризуемые алкильные группы могут проявлять как донорные, так и акцепторные свойства в зависимости от величины и знака заряда на атоме X . Недавно на основе неэмпирических расчетов создана шкала параметров поляризуемости [38].

Отметим, что ряд кислотности спиртов в ДМСО такой же, как в воде [39], т. е., хотя и принято считать, что ДАР плохо сольватируют ионы, энергия депротонирования в ДМСО определяется не «внутренними» факторами. Вопрос о роли ион-дипольного взаимодействия с ДМСО нуждается в дополнительном исследовании.

Обратная последовательность изменения основности в газе по отношению к раствору наблюдалась для метил- и фенилфосфинов [40]. «Внутренняя» основность Ph_3P (сродство к протону — PA) больше, чем Me_3P . В то же время основность алкилфосфинов в воде, как известно, на несколько порядков превышает основность фенилфосфина. То же касается соотношения основностей фосфинов в нитрометане [11]. Значит, вопреки мнению авторов [12], нитрометан нельзя считать средой, в которой специфические сольватационные взаимодействия малы.

Следующий шаг в исследовании кислотно-основных равновесий — это изучение соединений, в которых возможен перенос реакционного центра, и выявление центров протонирования в газовой фазе [41—47]. В случае анилинов центром координации в растворах, как известно, является неподеленная пара электронов атома азота. Поэтому вывод [41] о том, что протонирование анилина в газовой фазе происходит по π -системе кольца, вызвал удивление. Авторы анализировали линейную зависимость между величинами основности монозамещенных бензолов в газе и σ^+ -константами заместителей. Как показано на рис. 3, точки, отвечающие соединениям с сильными электроноакцепторными заместителями, не ложатся на прямую. Наблюдающиеся отклонения в сторону большей основности свидетельствуют, что кольцо не является центром протони-

рования в этих случаях. Согласно квантовохимическим расчетам протонирование по азоту энергетически несколько выгодней, чем по кольцу [42], но различия очень невелики (1—3 ккал/моль). Наконец, в работе [43] проведено сопоставление основности 15-ти замещенных анилинов в газовой фазе с экспериментально измеренными энергиями ионизации $1s$ -электрона атома азота ($E_{1s}N_{1s}$). Линейная зависимость между этими величинами соблюдается для всех соединений, кроме *m*-MeO-, *m*-MeS-, *m*-OH- и *m*-NH₂-анилинов, которые авторы считают протонированными по кольцу. Как видно из рис. 4, точки, соответствующие «гидратации» этих соединений в газе, измеренной при дозированном добавлении воды ($BH^+ + OH_2 \rightleftharpoons BH^+ \dots OH_2$), также не ложатся на прямую. На этом основании сделан вывод, что анилин в газовой фазе протонируется по азоту, а в некоторых мета-замещенных соединениях с донорными заместителями центром координации является бензольное кольцо.

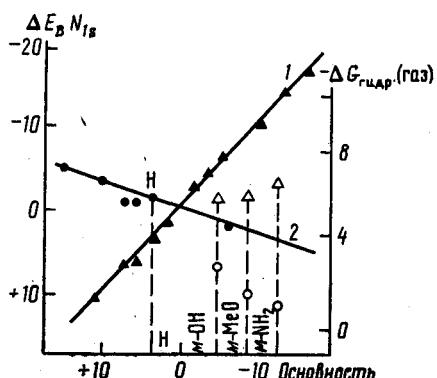


Рис. 4. Зависимость газофазной основности замещенных анилинов от энергии ионизации электронов N_{1s} . (1) и от энергии «гидратации» в газе ($BH^+ + OH_2 \rightleftharpoons BH^+ \dots OH_2$) (2) [43]

Отметим, что ранее однопараметровые линейные корреляции между величинами PA и энергией оставных электронов наблюдались для спиртов, эфиров, карбонильных соединений, аминов и фосфинов (см., например [44]). Наличие таких корреляций в случае соединений, имеющих два центра — амидов (в которых центром протонирования является кислород), пиридинов и аминонафталинов [45] — позволило установить центры протонирования, а также определить условия, при которых корреляция нарушается. В ряде работ в основу подобного анализа были положены эмпирические зависимости между PA и величиной первого потенциала ионизации, (найденного методом фотоэлектронной спектроскопии). Например, была установлена линейная зависимость между сродством к протону и первым потенциалом ионизации различных соединений трехвалентного фосфора [46]. Точки для циклических и ациклических фосфитов также лежат на этой прямой, свидетельствуя, что центром протонирования в них является атом фосфора, а не кислорода. Имеющиеся двухпараметровые зависимости, которые связывают величины PA с энергией электронов остава и первыми потенциалами ионизации [47], можно использовать для предсказания центра протонирования в газе, поскольку корреляционные коэффициенты для O, N и C-оснований различны.

Успешное решение вопроса о центре протонирования в газе достигнуто недавно путем сопоставления экспериментальных результатов с данными неэмпирических квантовохимических расчетов [48, 49]. При изучении протонирования фосфиноксидов и амидов кислот пятивалентного фосфора была установлена предпочтительность протонирования по атому кислорода, разница в энергии протонирования атомов кислорода и азота, согласно квантовохимическим расчетам, составила 100 ккал/моль [48]. В [49] рассмотрена основность азотсодержащих гетероциклических соединений в газовой фазе. Сопоставление величин PA , энергии $1s$ -электронов и результатов неэмпирических расчетов позволило

установить, что центром протонирования ряда азаиндолов является атом азота пиридинового, а не индольного кольца.

Не увеличивая далее числа примеров, остановимся на некоторых закономерностях изменения внутримолекулярных взаимодействий при переходе от газа к раствору. В этом случае может наблюдаться нивелирование силы кислот и оснований, обращение ряда сходно построенных соединений и изменение центра протонирования. Нивелирующее действие растворителя означает, что сольватационные эффекты играют менее важную роль, чем внутримолекулярные. Обращение рядов свидетельствует о том, что эффект среды превосходит по силе влияние заместителя.

Во всех случаях влияние растворителя и заместителя конкурируют. Среди эффектов сольватации наиболее важную роль играет сольватация заряженных частиц (аниона A^- или протонированного основания BH^+). Сила ион-дипольных взаимодействий и энергия образования водородных связей тем больше, чем меньше размер иона и чем более локализован в нем заряд. Поэтому за счет эффектов сольватации сильнее всего стабилизируются ионы малого размера. Но именно такие ионы менее стабильны в газе. Увеличение размера иона и рост поляризуемости заместителя увеличивают способность ионов делокализовывать заряд, что приводит к их стабилизации в газе, а значит к росту «внутренней» кислотности (основности). Этот эффект называют «внутренней сольватацией» [1]. В то же время такие ионы под действием сольватационных эффектов растворителей стабилизируются в меньшей степени.

Эти представления позволяют понять, в каких случаях должна происходить нивелировка электронных эффектов, а в каких — обращение рядов кислотно-основных свойств в растворе или изменение центра протонирования.

В тех классах органических соединений, в которые входят большие и близкие по размеру молекулы — такие как ароматические и гетероциклические соединения (из уже рассмотренных это бензойные кислоты, фенолы, пиридины и др.), сольватационные эффекты уменьшают различие в кислотно-основных свойствах. Однако в орто-замещенных соединениях с внутримолекулярными водородными связями или большими по объему заместителями, создающими стерические затруднения сольватации, последовательность изменений внутренней кислотности (основности) в растворе может нарушаться [32, 33]. Отклонения от линейных зависимостей между PA (газ) и $rK_a(H_2O)$ возможны и при наличии заместителей, образующих прочные водородные связи с водой [30].

Обращения последовательности изменения кислотно-основных свойств при переходе от газовой фазы к раствору можно ожидать в тех гомологических рядах, где первыми членами являются соединения, дающие ионы малого размера, а далее по мере увеличения числа углеродных атомов размеры и форма молекул значительно изменяются. Это относится к таким алифатическим соединениям как спирты, тиолы и др., а также к алифатическим соединениям с заместителями, существенно отличающимся по поляризуемости и способности делокализовывать заряд иона. Изменение места протонирования может происходить, если потенциальные центры протонирования молекулы близки по сродству к протону и значительно отличаются по способности к сольватации [41, 43].

Относительные вклады составляющих электронного эффекта изменяются при переходе от газовой фазы к раствору (эффект поляризуемости ослабляется в большей степени, чем индуктивный и резонансный). Кардинальные различия механизмов стабилизации ионов в газе и растворе требуют специального подбора объектов для анализа внутримолекулярных эффектов в соединениях разных классов: следует сопоставлять соединения, близкие по числу углеродных атомов и размеру, т. е. мало отличающиеся по теплоте сольватации.

III. ИОННЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ГАЗЕ. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПРОЧНОСТЬЮ ЭТИХ СВЯЗЕЙ И СРОДСТВОМ К ПРОТОНУ ПАРТНЕРОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ СОЛЬВАТАЦИИ

Значительное продвижение в понимании роли сольватации достигнуто благодаря проведению комплекса исследований ионных водородных связей в газовой фазе. Они ведутся по двум взаимосвязанным направлениям: 1) определение энергии образования Н-связанных катионных и анионных димеров, анализ соотношений между прочностью Н-связи и кислотно-основными свойствами партнеров в газовой фазе; 2) определение энергии Н-связей, образующихся при последовательном присоединении к протонированному иону от одной (в димере) до 4—6 молекул растворителя, т. е. моделирование эффектов сольватации в газе в сопоставлении с сольватацией в растворе.

1. Взаимосвязь между прочностью Н-связей в ионных димерах и кислотно-основными свойствами партнеров в газе

На основе недостаточно точных термохимических данных первоначально был сделан вывод о существовании общей линейной зависимости между энергией водородной связи $AH \dots Cl^-$ и кислотностью в газовой фазе кислот разных классов [50]. Однако позднее [51, 52] была установлена ошибочность этого заключения.

Рассмотрение Н-связей типов $A^- \dots OH^-$ и $BH^+ \dots OH_2$ показало, что указанные зависимости имеют более сложный характер. На рис. 5 показано соотношение между энергией Н-связей различных кислот BH^+ с H_2O , (NH_3) и величинами $\Delta PA = PA(B) - PA(B_0)$, где в качестве B_0 выступают H_2O и NH_3 . Для кислот BH^+ разных типов линейной зависимости между $\Delta H_{\text{комп}}$ и ΔPA нет. Наклон кривой увеличивается от $-0,12$ для слабых BH^+ кислот (ионов пиридиния), до $-0,75$ для наиболее сильной кислоты (H_3O^+). Для представительной серии замещенных ионов пиридиния получена приблизительно линейная зависимость.

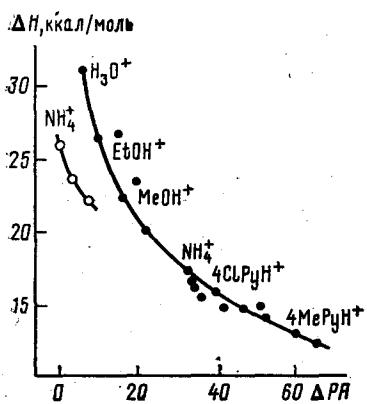


Рис. 5. Соотношение между прочностью водородной связи $BH^+ \dots B$ и ΔPA (темные точки — $B_0 = H_2O$, светлые — $B_0 = NH_3$) [51]

В работах [53, 54] проведено сопоставление энергий сильных водородных связей $AH \dots F^-$ и $AH \dots Cl^-$ с энергией переноса протона в газе. Установлены линейные зависимости между этими величинами для алифатических спиртов. Точки, отвечающие кислотам других типов, не ложатся на прямую. Величины отклонений от линейности в случае связей $XH \dots F^-$ зависят от электротригательности атомов. При близкой газофазной кислотности энергии Н-связей уменьшаются в ряду, аналогичном последовательности в растворе: $OH > NH > SH > CH$ [53]. Энергия Н-связи с Cl^- менее чувствительна к гетероатому, связанному с кислым протоном [54]. Сходные выводы были сделаны [55] при анализе водородных связей $ROH \dots B^-$ с различными анионами. Прочность Н-комплексов $MeOH \dots RO$ в газовой фазе линейно зависит от сродства к протону анионов OR^- . Однако водородные связи анионов других типов (F^- , $C \equiv CR^-$ и др.) при близком сродстве к протону различаются по своей прочности. Величины энталпии, как видно из табл. 2, растут по мере увеличения электротригательности аниона (χ). В [56] дано выражение, связывающее энергию связи $X^- \dots HY$ с величинами $\chi(X)$ и $\chi(Y)$.

Систематическому исследованию соотношений между прочностью ионных димеров и величинами ΔPA посвящен большой цикл работ [57—60] и ссылки в них. В них рассмотрены различные классы органических соединений, представлена широкая вариация энергий Н-комплексов.

Таблица 2

Прочность некоторых связанных димеров ($\Delta H_{0,1}$) и групповая
электроотрицательность анионов (χ) в комплексах $\text{MeOH} \dots \text{B}^-$ [55]

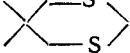
B^-	$\Delta H_{0,1}$, ккал/моль	PA , ккал/моль	χ
F^-	29,6	371,5	4,0
$-\text{OCH}_2\text{-}t\text{-pent-}2\text{-и}$	18,6	371,8	3,5
$-\text{C}\equiv\text{CPh}$	14,3	370,3	3,3
	14,8	372,9	2,5

Таблица 3

Линейные зависимости между энергией Н-комплексов $\Delta H_{\text{д}}^0$ и разностью сродства к протону партнеров ΔPA , уравнение (8)

Тип комплекса	$-\Delta H_{\text{д}}^0(0)$, ккал/моль	b	n^a	r^b	Ссылки
$\text{NH}^+ \dots \text{OH}_2$	30,0	0,26	19	0,923	[57]
$\text{NH}^+ \dots \text{O}$	28,3	0,23	48	0,979	[57]
$\text{NH}^+ \dots \text{N}$	23,2	0,25	8	0,897	[57]
$\text{OH}^+ \dots \text{OH}_2$	30,4	0,30	20	0,979	[57]
$\text{SH}^+ \dots \text{O}$	18,6	0,164	6	—	[59]
$\text{NH}^+ \dots \text{S}$	22,3	0,26	5	0,970	[57]
$\text{NH}^+ \dots \text{N}\equiv\text{C}$	35,3	0,34	7	0,997	[58]
$\text{H}_3\text{NH}^+ \dots \text{N}\equiv\text{C}$	32,7	0,38	4	0,984	[58]
$\text{C}\equiv\text{NH}^+ \dots \text{N}\equiv\text{C}$	28,1	0,37	7	0,917	[58]
$\text{OH}^+ \dots \text{N}\equiv\text{C}$	30,9	0,43	18	0,975	[58]
$\text{C}\equiv\text{NH}^+ \dots \text{O}$	28,3	0,31	5	0,977	[58]
$\text{RO}^- \dots \text{HO}$	27,5	0,29	8	0,987	[60]
$\text{RCOO}^- \dots \text{HO}$	29,6	0,31	7	0,997	[60]
$\text{O}^- \dots \text{HO}$	28,1	0,29	13	0,981	[60]

^a Число измеренных систем, ^b коэффициент корреляции.

лексов ($\Delta H_{\text{д}}^0$) от 10 до 50 ккал/моль и величин ΔPA от 0 до 70 ккал/моль. Надежно установлено существование линейных зависимостей

$$\Delta H_{\text{д}}^0 = \Delta H_{\text{д}}^0(0) - b\Delta PA, \quad (8)$$

где $\Delta H_{\text{д}}^0(0)$ — энергия диссоциации димера с $\Delta PA=0$.

Как видно из табл. 3, такие зависимости выполняются для многих катионных комплексов, включающих гетероатомы II и III периодов (N, O, S). Менее исследованы анионные комплексы, линейные зависимости между ΔH^0 и ΔPA найдены для систем $\text{O}^- \dots \text{HO}$ [60].

Интересно, что различия в величинах наклона (b) линейных зависимостей для комплексов разных классов невелики ($b=0,2-0,3$). Рост полярности партнеров вызывает увеличение чувствительности энергии образования димеров к величинам ΔPA . Так, в случае Н-комплексов с нитрилами $b=0,38$ для системы $\text{NH}^+ \dots \text{N}\equiv\text{C}$ и $0,43$ для системы $\text{OH}^+ \dots \text{N}\equiv\text{C}$ [58]. Отмечена также малая величина коэффициента b для комплексов типа $\text{SH}^+ \dots \text{O}$ — 0,16 [59]. Правда, для димеров другого типа, включающих менее электроотрицательный атом (серу) в качестве основания ($\text{NH}^+ \dots \text{S}$), коэффициент b имеет обычное значение (0,26). Во всех исследованных соединениях максимальной является энергия диссоциации тех димеров, партнеры которых имеют равное сродство к протону ($\Delta PA=0$). Обратное соотношение между прочностью Н-комплексов и величиной ΔPA легко понять, рассматривая образование ионных Н-связей $\text{XH}^+ \dots \text{B}$ как частичный перенос заряда [56]. Рост сродства X к протону делает заряженную кислоту менее эффективным донором протона, а уменьшение величины PA для В приводит к ослаблению прото-

ноакцепторных свойств. В результате по мере роста ΔPA энергия Н-комплексов уменьшается.

В работах [57–60] показано, что анализ отклонений от линейной зависимости (8) помогает идентифицировать такие структурные особенности, как наличие внутримолекулярных водородных связей; образование множественных Н-связей в полифункциональных ионах и существование стерических препятствий сольватации. Так, полиэфиры, краун-эфиры и полиамиды образуют с RNH_3^+ более прочные связи, чем можно предположить на основании зависимости ΔH_d° от ΔPA . При образовании второй связи суммарная энергия Н-связей увеличивается на 8 ± 1 ккал/моль, а третьей — на 4 ± 1 ккал/моль. Интересно, что энталпия образования Н-связей для соединений с объемистыми заместителями не уменьшается, если хотя бы в одной конформации может достигаться оптимальная геометрия Н-комплексов. В то же время стерические затруднения вызывают значительные энтропийные эффекты, что показано на примере замещенных пиридинов с объемистыми заместителями в орто-положении [33].

Некоторые общие тенденции изменения прочности Н-комплексов ионного типа проанализированы в недавней работе [61] на примере димеров гидридов. Установлено, что сила Н-связи в симметричных димерах, как правило, увеличивается слева направо по периоду и снизу вверх по группе, т. е. порядок изменения прочности в зависимости от положения гетероатома в периодической системе обнаруживает сходство между ионными и нейтральными димерами: для $(AH_n)_2$, $H^+(F, O > N > S > P)$ для $(AH_{n-1} \dots AH_n)$ ($F > O > Cl > Br > I > S > N > P$).

Сравнение показало, что катионные димеры обычно прочнее соответствующих анионных димеров. Это установлено на примере димеров, включающих атомы кислорода, азота и серы. Однако для наиболее прочных димеров, содержащих атомы фтора, ситуация оказалась иной. Энталпия образования иона $(HF)_2^-$ составляет 39 ± 1 ккал/моль, она больше соответствующей величины для $(HF)_2H$ и $(CH_3F)_2H^+$, равной 32 ± 2 ккал/моль [61].

Очень важной особенностью симметрично связанных гидридов являются считают увеличение прочности систем, содержащих более электроотрицательные атомы ($F, O > N$), и отсутствие корреляции ΔH с основностью. Интересно, что прочность Н-связей в симметричных димерах, например $OH^+ \dots O$ и $>NH^+ \dots N<$, не меняется при замене атомов

водорода гидридов на самые различные заместители. При широкой вариации заместителей энергия образования $(-\Delta H_d^\circ(0))$ кислородсодержащих симметричных димеров составляет 31 ± 2 ккал/моль, а азотсодержащих — 23 ± 2 ккал/моль [57]. Отметим, что $\Delta H_d^\circ(0)$, как и упомянутый выше коэффициент b , увеличивается с ростом полярности партнеров. Так, прочность ионных Н-комплексов с нитрилами больше, чем соответствующих комплексов с аминами, хотя основность нитрилов меньше чем аминов [58]. Еще меньшими значениями $\Delta H_d^\circ(0)$ характеризуются комплексы, включающие атом серы (элемент II периода) [59].

Неэмпирический квантовохимический расчет катионных комплексов [62] показал, что при расстояниях А — В меньше 2,55 Å существенный вклад в энергию вносит ковалентное связывание. С ростом электроотрицательности атомов доля этой составляющей увеличивается. Такие же выводы были сделаны на основе неэмпирических расчетов самого высокого уровня для несимметричных димеров анион — вода [63]. Переход от элементов первого периода к менее электроотрицательным элементам второго периода (галогены, окси- и тио-анионы) уменьшает прочность комплексов на 10—12 ккал/моль. Уменьшение доли ковалентной составляющей проявляется в увеличении отклонений оптимальной геометрии комплекса от линейной. Эти отклонения составляют менее 12° для локализованных ионов I периода, достигают примерно 20° для ионов II периода, а для делокализованных ионов I периода (карбоксилаты,

цианиды) изгибание характеризуется промежуточной величиной. Рассматривая соотношения между энергией ионных комплексов и величинами ΔPA , авторы [62], а также более поздней работы [64] подтвердили существование линейных зависимостей типа (8). Полученные расчетным путем величины наклона были близки к экспериментальным и мало различались для соединений разных классов ($b \approx 0,2$); предсказано уменьшение энергии Н-комплексов, включающих элементы II периода.

Для нейтральных водородных связей в [65] приведены такие же линейные зависимости типа (8), как для ионных Н-комплексов.

Предложено общее выражение для нелинейной зависимости между ΔH и ΔPA , объединяющее ионные и молекулярные комплексы. Однако полученная на основании этих зависимостей энергия $\Delta H^0(0)$ для симметрических димеров (AH)₂ превышает экспериментальное значение в 10—20 раз. Различия в энергиях димеризации (AH)₂H⁺ (40—20 ккал/моль) и (AH)₂ (≤ 4 ккал/моль) столь велики, что это, по-видимому, исключает возможность нахождения общего корреляционного уравнения, справедливого для ионных и нейтральных Н-связей.

2. Моделирование сольватации в газе

Для решения этой задачи плодотворно используется метод массспектрометрии высокого давления [57, 66—68]. Исследования ион-молекулярных равновесий типа: $X^\pm(S)_{n-1} + (S) \rightleftharpoons X^\pm(S)_n$ позволяют определить энталпию ($\Delta H_{n-1,n}^0$) и свободную энергию ($\Delta G_{n-1,n}^0$) присоединения n -ной молекулы растворителя (S) при дозированном добавлении последнего ($n=1—5$). Особое внимание уделялось изучению процесса гидратации.

Показано, что суммарная энергия присоединения n молекул растворителя к ионам изменяется в той же последовательности, что и энергия образования этими ионами димеров. Так, энергия образования кластеров (с участием двух и трех молекул воды) для катиона 4-CNPyH⁺ больше, чем для PyH⁺, то же относится к энергии димеров: 4-CNPyH⁺...O₂H > PyH⁺...O₂H [66]. Подобные тенденции наблюдались и в ряду RNH₃⁺...nH₂O [35]. Суммарная энергия образования кластера с участием нескольких молекул воды приближается к энергии сольватаций водой как растворителем. Анализ результатов исследования разнообразных ониевых ионов [57, 66—68], дополненный сравнением энталпии присоединения четырех молекул воды в газе ($\Delta H_{0,4}^0$) с разностными величинами ($\delta\Delta H_{\text{газ} \rightarrow \text{H}_2\text{O}}$) [2], позволяет сделать ряд важных обобщений.

Надежно установлено, что энергия водородных связей $\Delta H_{n-1,n}^0$ уменьшается с увеличением n . Это легко понять, учитывая, что с ростом размера кластера делокализуется ионный заряд. Для монопротонированных ионов энергия присоединения второй молекулы ($-\Delta H_{1,2}$) составляет $0,7 \pm 0,05$ от энергии димера ($-\Delta H_{0,1}$). Энталпия присоединения третьей молекулы ($-\Delta H_{2,3}^0$) еще меньше, она равна $0,85 \pm 0,05$ от ($-\Delta H_{1,2}$). В результате отношение общей энталпии сольватации иона с присоединением четырех молекул H₂O к энергии Н-связи с одной молекулой ($\Delta H_{0,4}/\Delta H_{0,1}$) является величиной постоянной для широкого круга ониевых ионов, для монопротонированных ионов оно равно 2,8. Небольшое увеличение этого отношения ($\Delta H_{0,4}/\Delta H_{0,1}=3,1$) наблюдается для ионов типа ROH₂⁺, RNH₃⁺ и др.

Для большинства ионов вариации величин энталпий сольватации водой как растворителем, полностью определяются вариацией силы водородных связей. Энергия специфической гидратации ионов BH⁺ четырьмя молекулами воды близка к энталпии переноса $\Delta H_{\text{газ} \rightarrow \text{H}_2\text{O}}^0$ (± 2 ккал/моль). Отклонения найдены лишь для ионов, содержащих фенильные заместители. Используя величины $\Delta H_{0,4}/\Delta H_{0,1}$ и линейную зависимость (8) между энергией димеров ($\Delta H_{0,1}$) и величинами ΔPA можно предсказывать энергию гидратации большинства ониевых ионов.

Моделирование эффектов сольватации в применении к ДАР привело к близким результатам. Как показано в [69] суммарная энергия присоединения трех молекул ДМСО составляет 92% энергии сольватации протона этим растворителем. Результаты неэмпирического квантовохимического анализа этого процесса представлены в [70]. В [57] сопоставлены энергии сольватации за счет образования Н-связей ($\Delta H_{n-1,n}^0$) различными по природе растворителями (эфиры, кетоны, амиды, нитрилы и пр.). Несмотря на различия в поляризумости и дипольных моментах, во всех случаях наблюдается уменьшение энталпии с ростом n , а соотношения $\Delta H_{0,n}^0/\Delta H_{0,1}^0$ сравнимы с приведенными выше для гидратированных кластеров. Интересно, что подобное соотношение найдено для гидратированных ионов металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^+) [71]. Сравнение «сольватации» ряда оксониевых ионов ацетонитрилом в газе с их гидратацией в газе и воде [72] свидетельствует, что эффект гидратации подобен эффекту образования Н-связи с одной молекулой CH_3CN . По данным [72] относительная свободная энергия сольватации оксониевых ионов в воде всего в 2 раза больше энергии образования водородной связи $\text{OH}^+\dots\text{N}\equiv\text{CMe}$ и в 3 раза превышает энергию присоединения одной молекулы H_2O в газе.

Теоретический анализ процесса присоединения нескольких молекул растворителя, успешно проведенный с помощью модельных квантовохимических расчетов (базис STO-3G), охватывает большое число (61) окси-анионов [29]. Рассмотрено влияние моно-, ди- и тригидратирования на геометрию и степень переноса заряда в зависимости от размера аниона и делокализации его заряда. Примером удачного использования квантовохимических расчетов такого уровня для катионов служит расчет энергии сольватации первичных аминов в кластере, содержащем три молекулы воды [36]. Обзор квантовохимических расчетов ионных связей дан в ставшей нам недавно доступной книге².

В последние годы значительные успехи в решении проблем, связанных с сольватацией ионов, достигнуты методами молекулярной динамики (ММД) и Монте-Карло (ММК) с использованием межмолекулярных потенциалов, основанных на данных неэмпирических квантовохимических расчетов димеров. Примером могут служить расчеты ММК карбоксилат-анионов и катионов аммония³, в них получена важная информация о структуре сольватных оболочек, числе и геометрии ионных водородных связей.

Таким образом, экспериментальные исследования ион-молекулярных взаимодействий в газовой фазе, дополненные определением энталпий переноса иона из газа в раствор и квантовохимическими расчетами, убедительно показали взаимосвязь прочности ионных водородных связей в димерах с кислотно-основными свойствами партнеров (в газе). Они позволили также установить, что различия теплот сольватации ионов в растворе определяются образованием водородных связей ионов с некоторыми молекулами растворителя.

IV. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ Н-КОМПЛЕКСОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Масс-спектрометрия, определяя рассмотренную выше энергетику, не дает информации о внутренней структуре свободных ионных Н-комплексов, в том числе о положении в них протона. В то же время строение многих незаряженных Н-комплексов в свободном состоянии сейчас хорошо известно, а их энергетика пока изучена мало. Эта дополнительность сведений, с одной стороны, обособляет данный раздел, но в то же время может, как нам казалось, стимулировать теоретическое обобщение двух типов Н-связи.

² Deakyne C. A. //Molec. Structure and Energetics. V. 4. VCH Publ. Inc., 1987. P. 105.

³ Jorgensen W. L., Gao J. //J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 2174; Alagona G., Kollman P. J. //J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 185; см. также ссылки в этих работах.

Впечатляющий прогресс в исследовании молекулярных Н-комплексов достигнут за последнее десятилетие применением спектроскопии высокого разрешения, прежде всего вращательной микроволновой (МВ), а также колебательной (ИК). Ключевое значение имела подготовка образца, а именно, глубокое, до ~ 10 К адиабатическое охлаждение расширяющейся в вакуум сверхзвуковой газовой струи или импульса. «Вымораживание» термических возбуждений в таком молекулярном пучке радикально упрощает спектр, который иначе не поддается расшифровке, а устранение столкновений частиц и обычного допплер-эффекта радикально сужает линии остающихся переходов. Соответствующая спектральная аппаратура позволяет хорошо разрешить тонкую (вращательную) и сверхтонкую (ядерную) структуру спектра, а его интерпретация обеспечивает детальное строение Н-комплекса. Так, наряду с точной равновесной геометрией комплекса определяют ее деформации (нулевые амплитуды взаимной ориентации партнеров), упругости растяжения и изгиба Н-связи, удлинение связи А—Н при образовании Н-связи (с точностью до 10^{-3} — 10^{-4} Å). По тонкой структуре ИК-полосы определяют сокращение А—Н...В при возбуждении протонного колебания v_s , а сдвиги частот v_s измеряют на два — четыре порядка точнее чем обычно по широкой полосе. После того, как расшифрован «холодный» вращательный спектр, удается расшифровать спектр термически равновесного газа, определить недоступные прямому измерению низкие частоты, оценить упругость и энергию диссоциации Н-связи и т. д. Все эти вопросы подробно изложены в обзорах [73, 74].

Число комплексов в молекулярном пучке достаточно для регистрации МВ спектра чувствительными методами MBERS (спектроскопия электрического резонанса в молекулярном пучке) [73, 74] и флиагаровской Фурье-спектроскопии [74], но часто недостаточно для прямого измерения ИК спектра поглощения тех же комплексов (доля поглощающего излучения слишком мала). Однако, удается детектировать изменения самого пучка — увеличение либо уменьшение числа частиц в данном состоянии — в результате колебательного возбуждения либо фотодиссоциации комплексов (достаточно мощным) ИК-излучением перестраиваемого лазера. Такой метод позволяет получить хорошие ИК-спектры высокого разрешения (причем наряду с этим оценить и время жизни возбужденных комплексов, что открывает новые возможности исследования кинетики элементарных актов); результаты рассмотрены в обзоре*. В целом новая спектроскопия успешно вовлекла «нежесткие» молекулярные комплексы с их неустранимо большими нулевыми колебаниями в общую сферу традиционной спектроскопии простых молекул.

За немногие годы интенсивных спектральных исследований изучен немалый круг систем, преимущественно, гетеродимеров типа АН·В. Их перечень в обзоре [74] насчитывает 68 комплексов различных АН от фтористого водорода до фтороформа и ацетилена с разнообразными партнерами В от амиака до азота. Помимо этого изучены простейшие трехатомные комплексы АН с благородными газами (9 систем), а также циклические гетеродимеры карбоновых кислот и аминов (14 систем) [73]. Накоплена немалая и ведущая к важным заключениям информация, которая быстро нарастает (расширяется, углубляется, уточняется), включает ассоциаты большей кратности, новые димеры, изомерию Н-комплексов, их прочность и динамику и др. (см. Заключение).

Установленное по вращательным спектрам строение представительного ряда Н-комплексов — от простейших до более традиционных — изображено на рис. 6, а в табл. 4 приведены в качестве примера параметры выбранных комплексов наиболее изученного ряда FН·В. Укажем некоторые результаты и заключения.

Линейность Н-связи. Экспериментально прямо установлено, что изолированная одиночная Н-связь, действительно, является линейной, т. е. три атома А—Н...В расположены на одной прямой [73]; прежде это

* Miller R. E./Science. 1988. V. 240. P. 447.

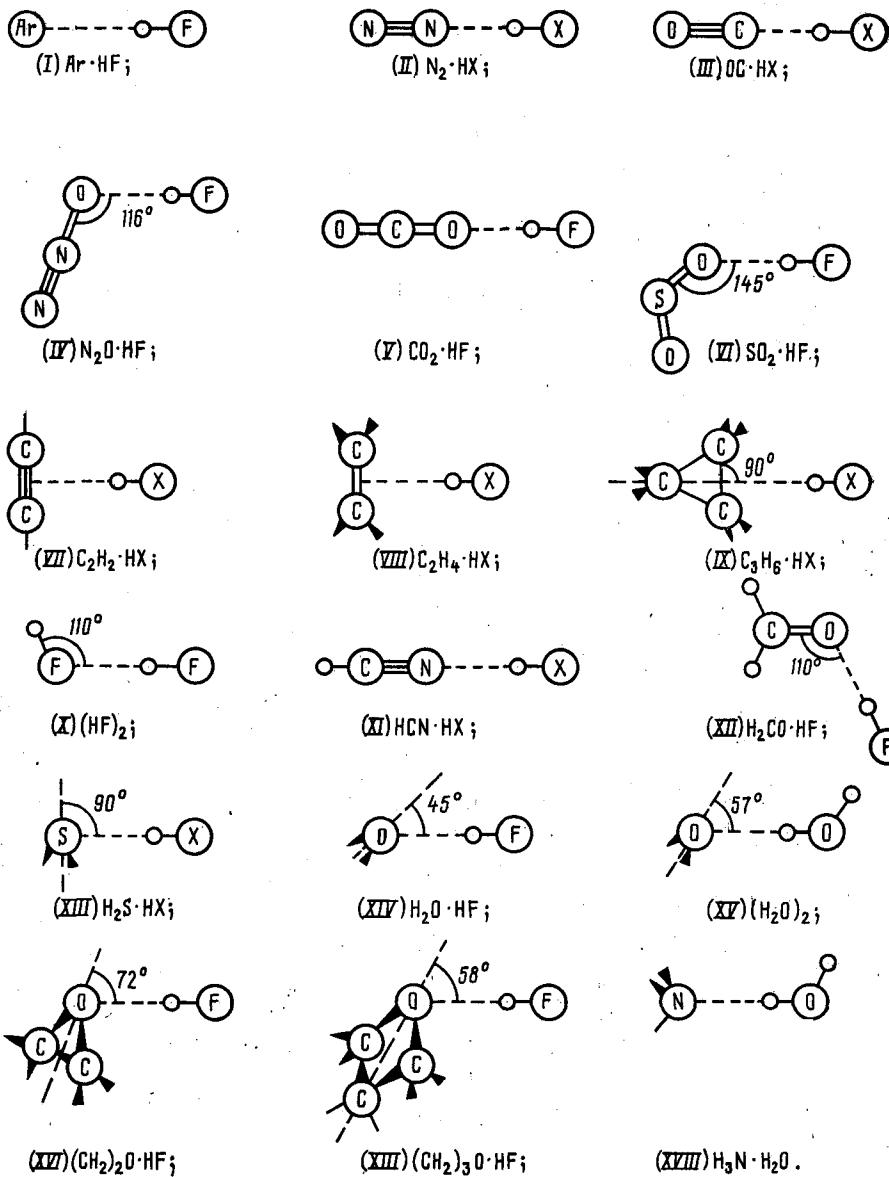


Рис. 6. Конфигурация ряда газообразных Н-комплексов АН·В, установленная по вращательным спектрам [73—75]; межатомные расстояния А...В и другие параметры см. в табл. 4

лишь предполагали на основании кристаллографических данных. Небольшие отклонения от линейности, получаемые в неэмпирических расчетах простейших Н-комплексов [77], сравнимы с неточностью измерений ($5-10^\circ$ [73]), и неясно сколь они реальны.

Нежесткость Н-связи. Показана малая жесткость Н-связи, легкая ее деформируемость, особенно вокруг электронодонорного атома В; это также соответствует известному из кристаллографии. Так, в $\text{CH}_3\equiv\text{N}\dots\text{H}-\text{F}$ упругость изгиба угла $\text{H}\dots\text{N}\equiv\text{C}$ в 3—4 раза меньше, чем угла $\text{F}-\text{H}\dots\text{N}$ [74] (и, подобно химическим связям молекул, на порядок меньше упругости растяжения Н-связи). Такой «гибкости» Н-связи соответствуют большие нулевые амплитуды углов ориентации партнеров. Например, средние значения углов поворота (либраций) HF в комплексах с H_2O , CO_2 и Ar составляют соответственно 18,3; 25,17 и $41,27^\circ$ [73, 76]. При обычной температуре, когда либрации сильно возбуждены, конфигурация Н-комплекса должна еще много больше отличаться от линейной.

Таблица 4

Параметры ряда Н-комплексов В...HF [73, 75] R — межатомные расстояния; μ_a и $\Delta\mu$ — продольная составляющая дипольного момента и ее увеличение в комплексе; k_σ — силовая постоянная растяжения Н-связи)

V	R_{FB} , Å ^a	R_{HB} , Å	μ_a , Д	$\Delta\mu$, Д	k_σ , Н м ⁻¹
Ar	3,5095	2,58	1,3353	—	1,4
N ₂	3,082	2,16	—	—	5,5
CO	3,047	2,12	2,352	0,556	8,5
CO ₂	2,93	2,00	2,2465	0,60	2,2
NCCN	2,862	1,94	—	—	14,2
HCN	2,796	1,87	5,612	0,80	18,2
CH ₃ CN	2,759	1,83	—	—	20,1
(CH ₃) ₂ CN	2,725	1,80	—	—	—
NH ₃	—	1,786	—	1,36	—
C ₂ H ₂	3,075 ^b	2,15	2,3681 ^c	0,656	—
C ₃ H ₄	3,141 ^b	2,21	2,3846	0,676	—
C ₃ H ₆ ^Г	3,021 ^b	2,09	—	—	11,5
HF	2,79	1,86	2,9885	0,60	13,6
H ₂ S	3,25	2,32	2,6239	0,78	12,0
H ₂ O	2,69	1,806	4,07	0,96	24,9
(CH ₂) ₂ O	2,627	1,70	3,85	0,99	—
(CH ₂) ₃ O	2,586	1,66	—	—	—

^a Недавний пересчет части значений R_{FB} с усовершенствованным усреднением по нулевым амплитудам дал отличия на 0,005—0,017 Å (Legon A. C., Millen D. J. //Chem. Phys. Lett. 1988, V. 147. P. 484). Вероятно, это характеризует меру правильности значений; ^b данные [76]; ^c от линии C—C; ^Г циклопропан.

чатьсяся от рисуемой (равновесной). Именно нежесткость (трудности усреднения) лимитирует точность определения равновесных геометрических параметров Н-комплекса по весьма прецизионно измеряемому вращательному спектру; то же касается и дипольных моментов.

Гибкости комплексов соответствуют низкие частоты либраций субмолекул (v_b). Их прямо еще не наблюдали в спектре, а вычисляют косвенно по температурным изменениям спектров, либо по амплитудам углов. В случае легчайших гидридов величины v_b достигают 40—70 см⁻¹ [74, 78—80], но в обычных Н-комплексах не должны превышать 10—30 см⁻¹. Возбуждение этих либраций молекул-партнеров представляется главной причиной уникального уширения колебательных полос Н-связью при обычной температуре [78, 79, 81] (см. однако [80, 82]). Уширенная полоса относится к целому набору колебательных переходов, а не к одному нормальному колебанию. В этом отношении колебательные спектры комплекса АН·В и простой молекулы XYZ существенно различны. Чтобы сделать их сопоставимыми, нужно либо нагреть XYZ выше 3000 К, либо охладить АН·В ниже 30 К, что и делается в спектроскопии молекулярных пучков.

Конфигурация Н-комплексов. Ориентация партнеров Н-комплекса (в частности двухатомных; см. димер HF на рис. 6), совершенно отличается от выгодной ориентации диполей. Это согласуется с известным фактом отсутствия корреляции между дипольным моментом и силой Н-связи [83].

Направление Н-связи в известной мере соответствует направлениям (валентным углам) химических связей молекул (рис. 6). Протонофилы первого периода проявляют тенденцию к тетраэдрической ориентации, а сероводород — к ортогональной; при этом характерно различие углов Н-связи с разными циклическими эфирами [73].

Систематизируя экспериментальные данные Легон и Миллен сформулировали «...правила геометрического строения газообразных димеров В...НХ в терминах несвязывающих и π-связывающих электронных пар В, а именно: (1) ось молекулы НХ совпадает с предполагаемой осью несвязывающей электронной пары..., или (2) ось молекулы НХ пересекает межъядерную ось образующих π-связь атомов и перпенди-

кулярна плоскости симметрии π-орбитали. При наличии в несвязывающих, и π-связывающих пар определяющим является правило (1)» [74, с. 654].

Указанные закономерности не абсолютны. Пирамидальное строение $\text{FH}\cdot\text{OH}_2$ (рис. 6, (XIV)) лишь рассчитано для равновесной конфигурации, а фактически не реализуется: барьер инверсии так мал (0,36 ккал/моль), что комплекс является эффективно плоским. Другие комплексы $\text{XH}\cdot\text{OH}_2$ тем более плоские, и равновесная пирамидальность лишь предполагается [74]. Наконец, слабый H-комплекс $\text{HCSN}\cdot\text{OH}_2$ признается определенно плоским [76]. Водородная связь AH с бензолом направлена в центр кольца перпендикулярно его плоскости [74], а (более сильная!) связь с циклопропаном лежит в плоскости кольца и направлена к середине связи C—C (рис. 6, (IX)). Изоэлектронный с $\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ димер $\text{CO}_2\cdot\text{HF}$ не изогнут как первый, а против «правил» линеен (рис. 6, (IV), (V)). С более слабыми электрофилами, в частности, с HCN тот же CO_2 образует уже T-образный комплекс $\text{O}_2\text{C}\cdot\text{NCH}$ с межмолекулярной связью C...N [74], а не изомерный линейный комплекс $\text{OCO}\dots\text{HCN}$ с H-связью (энергетически менее выгодный, но также наблюденный позднее). Аналогично построен и симметричный комплекс с водой, $\text{O}_2\text{C}\cdot\text{OH}_2$, причем данная межмолекулярная связь C...O в чем-то подобна двойной связи (внутреннее вращение H_2O очень заторможено) [76]. С другой стороны, для более сильных («обычных») H-связей «правила», видимо, справедливы.

Строение димеров (AH)₂. Само наличие вращательного спектра поглощения исключает бездипольные циклические гомодимеры, и действительно, все исследованные (AH)₂ открыты, имеют единственную H-связь $\text{AH}\dots\text{AH}$ (рис. 6, (X), (XV)). Показано, в частности, что цикл (HF)₂ — это неустойчивое состояние, седловая точка потенциала [76, 77]. Первоначальное предположение о циклическости димера метанола (и воды) в матрице [83] оказалось следствием недостаточного разрешения ИК-спектра; улучшение последнего не оставило сомнений в открытости димера [84] (и, аналогично, воды; см., например, [85]). Свободный димер воды (рис. 6, (XV)) является теперь одним из детально изученных H-комплексов (см. [73, 74, 76] и др.).

Таким образом, длительная дискуссия закончена в пользу открытых димеров; четырехчленные циклы (AH)₂ и соответственно нелинейные (90°) водородные связи, видимо, не существуют. Другие газообразные димеры — CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2S , CH_3SH , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ — также обладают дипольным моментом и потому не могут быть симметричными циклами, а, вероятно, также являются открытыми. Полимерные же ассоциации этих молекул, напротив, неполярны и по всей вероятности имеют циклическое строение [73].

Природа водородной связи. Данные о геометрии H-комплексов интерпретировали с разных позиций. По мнению Дике конфигурация H-комплексов свидетельствует, что «...водородная связь имеет существенно ковалентный характер» ([73], с. 97), причем экспериментальные результаты находятся в прекрасном согласии с донорно-акцепторной моделью ВЗМО/НСМО [86]. В последней H-комплекс считается электронодонорно-акцепторным комплексом, в котором электронная пара с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) льюисова основания переносится на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) льюисовой кислоты, причем в димере достигается максимальное перекрывание ВЗМО и НСМО [73].

По мнению же Легона и Миллена [75] ориентация молекул диктуется только выгодной ориентацией их дипольных и квадрупольных моментов, а экспериментальные результаты успешно описываются недавней электростатической моделью [87].

Напомним, однако, что простая электростатика — т. е. притяжение не меняющихся при взаимодействии зарядов — не в состоянии объяснить отличительные спектроскопические и химические свойства водородной связи, а именно уникальное повышение интенсивности и понижение ча-

стоты продольного колебания протона, неаддитивность дипольных моментов партнеров и, наконец, кооперативный эффект — существенное усиление чередующихся Н-связей. Поэтому простая электростатика кажется нам неоправданным воскрешением давно оставленных представлений. Простую электростатику, разумеется, нельзя отождествлять с так называемым электростатическим (вернее, кулоновским) вкладом, который выделяют при неэмпирическом расчете энергии Н-связи. Но и выделить аналогичный вклад из экспериментальных величин, чтобы прямо проверить теорию вряд ли возможно, на наш взгляд.

Межатомные расстояния. Длины Н-связей, до недавнего времени известные только в кристаллах, определены теперь для ряда одиночных Н-связей изолированных газообразных димеров, в том числе самых простых и важных. В комплексах $\text{FH}\cdot\text{NC}$ — длина водородной связи меняется в соответствии с протофильтостью нитрильной группы, но в длинах более разнообразных Н-связей F—H...В такой регулярности нет (табл. 4). Слабая связь с CO_2 короче более сильных Н-связей с π-электронодонорами и с циклопропаном; расстояния H...В изменяются менее регулярно, чем классические спектральные характеристики Н-связи.

Сравнение межатомных расстояний дает новое веское подтверждение кооперативности Н-связей: Н-связи полимерных цепочек кристаллов HF и H_2O существенно короче связей димеров, разница составляет 0,30 и 0,14 Å соответственно [73]. Расстояния O—O в цепочечных кристаллах муравьиной и уксусной кислот (соответственно 2,58 и 2,61 Å) также значительно меньше, чем в гетеродимерах карбоновых кислот (2,67 Å); согласно [73], это сокращение Н-связи в кристалле может быть обусловлено более сильным кооперативным эффектом в цепочке Н-связей по сравнению с циклом. Однако возможны и другие причины: большая температура газа и свобода деформаций димера. Кооперативный эффект наблюден и в газообразных тримерах, т. е. при сопряжении двух Н-связей. Так, Н-связи линейных тримеров $\text{HCN}\cdot\text{HCN}\cdot\text{HA}$ сокращаются на 0,107—0,030 Å по сравнению с аналогичными в димерах $\text{HCN}\cdot\text{HA}$, где A=F, Cl, CN, CF₃.

Увеличение расстояния A—H при образовании Н-связи точно измерено в ряду димеров и показано, что это удлинение возрастает примерно линейно с увеличением Н-связи [74]. Прямо подтвержден давно предсказанный эффект Степанова — Шеппарда [88, 89] — сокращение A—H...В при возбуждении продольного колебания протона; в $\text{HCN}\cdot\text{HF}$ оно составляет 0,034 Å [74]. О существовании противоположного эффекта — разрывлении Н-связи вследствие поперечного колебания протона (v_b) свидетельствует противоположное «оттенение» вращательной структуры подполос v_b .

Энергия и упругость Н-связи. Впервые для водородной связи определены (пока немногочисленные) значения $D_0(D_e)$ — энергии диссоциации свободного Н-комплекса из его основного состояния (от равновесного минимума), которые приведены в табл. 5; их находили из измерений «абсолютной» интенсивности линий в спектре равновесного газа. Эта новая (вероятно, должна возрастать) фундаментальная информация, в ее сочетании с высокоточными спектральными параметрами комплексов, принципиально важно дополняет обычные термодинамические/спектральные данные об Н-связях (обширные в конденсированной фазе и скромные в газовой).

По центробежному растяжению Н-комплекса точно находят из вращательного спектра («валентную») силовую постоянную растяжения Н-связи k_o [74]. Получен уже широкий набор «вращательных» k_o (пример дан в табл. 4), которые, видимо, надежнее прежних единичных определений («колебательных») k_o из частот трудно наблюдаемых полос v_o в дальней ИК-области спектра. Спектроскопия в дальней ИК-области также успешно развивается (см. например, обзор⁵), а с появлением

⁵ Knözinger E., Schrems O. //Vibration spectra and Structure/Ed. Durig J. R. Elsevier. 1987. Ch. 3. P. 142.

Таблица 5

Энергии диссоциации водородной связи из спектров высокого разрешения

Н-комплекс	Энергия диссоциации ^a , ккал/моль		Спектр	Ссылки
	D_b	D_e		
HCN·HF	4,51 (26)	6,23 (38)	МВ	[74]
"	4,96 (5)	6,87 (11)	ИК	[90]
HCCCN·HF	4,87 (17)	5,59 (21)	МВ	[91]
$\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{HF}$	6,23 (14)	6,93 (21)	МВ	[92]
HF·HF	2,97 (11)	4,56 (28)	ИК	[93]
HCl·HCl	1,23 (6)	2,27 (25)	ИК	[93]

^a D_b и D_e — отсчитанная от нулевого уровня и от минимума потенциальной энергии.

перестраиваемых лазеров возможен существенный прорыв. В силу разных правил отбора два вида спектров должны полезно дополнять друг друга.

Сопоставление представленных в [75] значений k_a показывает, что существует взаимная пропорциональность величин k_a в соответствующих рядах комплексов АН·В (рис. 7), подобная такой же пропорциональности энталпий Н-связей [94]. Следуя [94] можно выразить эту взаимную независимость протонодонорной (P) и электронодонорной (E) функций в Н-связи любых двух партнеров, (AH)_i и B_j , в виде произведения: $(k_a)_{ij} = k_{11} P_i E_j$, где k_{11} — нормировка по стандартному Н-комплексу с $P_1 = E_1 = 1$. Ключевой вопрос такого распространения правила

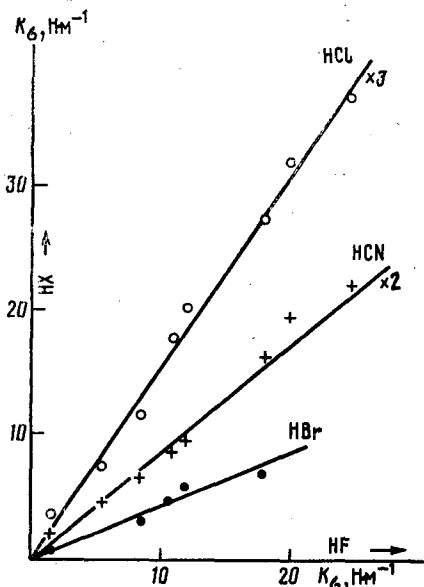


Рис. 7. Соотношение между силовыми постоянными Н-связей разных протонодоноров НХ с одинаковыми протонофилами В в газе; построено по данным [75]

произведения [94] на k_a заключается в том, совпадут ли две P -, E -шкалы (построенная по ΔH в жидкой фазе [94] и новая — по k_a свободных Н-комплексов). Например, судя по k_a (рис. 7) электрофильность фтористого водорода ($P=1,9$) оказывается большей, чем судя по ΔH ($P=1,5$ [94]) (это лишь предварительная оценка без выводов). В общем, новые данные позволяют сопоставить на более надежной основе две разные меры силы Н-связи — энергию диссоциации и квазиупругую постоянную.

Дипольные моменты. Весьма точный дипольный момент Н-комплекса из измерений Штарк-эффекта в микроволновом спектре — это проекция μ на ось вытянутого волчка; полный момент μ устанавливается

ется менее точно из-за плохого определения перпендикулярных компонентов. Например, для $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{HF}$ проекция $\mu_a=2,6239$ (17), а $\mu=2,80$ (7) Д [73]. Чтобы выделить индуцированный момент $\Delta\mu$, нужно вычесть из μ_a проекции моментов субмолекул АН и В, причем не для равновесной конфигурации Н-комплекса, а с должным усреднением по нулевым амплитудам. Несмотря на трудности такого учета нежесткости Н-комплекса достоверно установлена неаддитивность дипольных моментов партнеров в Н-комплексе, а именно появление значительного избыточного момента $\Delta\mu$ (табл. 4). В одних случаях величину $\Delta\mu$ можно объяснить поляризацией одного партнера другим, но в других случаях этого объяснения недостаточно. Например, в $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{HF}$ $\Delta\mu$ на 0,2—0,6 Д больше, чем по расчету поляризации и «...весьма вероятно, что это вклад переноса заряда, присущего донорно-акцепторной модели» [73, с. 100].

В особом случае центросимметричных протонофилов N_2 и NCCN удается оценить перераспределение заряда внутри протонофила вследствие Н-связи. Одноковое в данном случае движение двух симметричных ядер N исключается, и выявляется электрическая асимметрия протонофила в Н-комплексе. Вычисленный перенос заряда $\text{N} \rightarrow \text{N}$ составляет 0,025 е (подробнее см. [74]). Сказанное не позволяет ждать многое от традиционной оценки величин $\Delta\mu$ Н-комплексов в растворах по простой векторной схеме. Модель «жесткого» комплекса в этом случае еще менее пригодна, потому что при комнатной температуре деформации намного больше, чем в холодном молекулярном пучке.

V. СОЛЬВАТАЦИЯ Н-СВЯЗИ

Влияние растворителя на нейтральные Н-связи качественно подобно его влиянию на ионные, но слабее, чем в случае кислотно-основных равновесий, и, в частности, не обращает ряды силы кислот и оснований. Отчасти это обусловлено более узким кругом жидкостей, не включающим ассоциированные (воду и др.). Кроме того, влияние весьма различно по величине [95]. Неполярные циклы (АН)_n почти не меняются при переносе из газа в раствор; жидкое окружение не оказывает заметного влияния на Н-связь в этом крайнем случае образования бездипольного ассоциата. В то же время полярные димеры АН·В изменяются в растворе достаточно сильно: эффект сольватации может превосходить первичный эффект образования свободной Н-связи. Наконец, в том крайнем случае, когда устойчивость Н-связи полярного димера АН·В близка к своему пределу, растворение или конденсация ведет к качественным изменениям, вызывая превращение молекулярного комплекса АН·В в «сопряженный» комплекс А· H^+B или в соль. Ниже, в основном, обсуждается случай неионизирующей сольватации Н-связи, а ионизирующая лишь упоминается.

Имеющихся данных об энергии Н-связей в газовой фазе недостаточно для уверенного сопоставления с их энергией в более изученной жидкой фазе. Более ясное представление о влиянии среды на Н-связь дает анализ ИК спектров. Данные ИК спектроскопии показывают, что сольватация комплекса всегда приводит к упрочнению Н-связи [94—96]. Согласно этим данным перенос газообразного ассоциата в конденсированную фазу: 1) понижает частоту валентных колебаний v_s (табл. 6), 2) повышает частоту деформационных колебаний v_b , 3) увеличивает молярную интенсивность колебаний v_s . Каждое из этих изменений служит надежным спектральным признаком усиления Н-связи [83, 97]. Все они взаимно согласуются количественно: соответствуют одинаковому усилению Н-связи [95]. Так, растворение свободного $\text{FH}\cdot\text{NCCN}_3$ в ацетонитриле, понижая на 350 см^{-1} частоту v_s (табл. 6), одновременно смещает полосу v_b от 587 до 750 см^{-1} [96]. Согласно корреляциям [97] оба сдвига соответствуют увеличению энергии Н-связи от 5 до 8 ккал/моль. При растворении газообразного $(\text{CF}_3)_2\text{CHON}\cdot\text{NH}_3$ в дихлорэтане интенсивность v_s возрастает на 10^5 $\text{см}\cdot\text{ммоль}^{-1}$ [95]; это соответствует

Таблица 6

Смещение, $\Delta v = v_0^0 - v$, полосы v_s ряда Н-комплексов в газе и в жидкости
(раствор в CCl_4 и в жидким основании В) по данным [80, 95, 98—102]

Комплекс АН.В ^a	Δv , см ⁻¹			Комплекс АН.В ^a	Δv , см ⁻¹		
	газ	CCl_4	В		газ	CCl_4	В
$CH_3OH \cdot$	(3682) ^b			$(CF_3)_3COH \cdot$	(3630)		
Димер	90	154	200 ^b	Нитрил	275	390	480
Полимер	300	342	340	Вода	280	372	—
Нитрил	58	107	141	Оксиран	355	440	—
Эфир	123	184	175	<i>m</i> -Эфир	440	565	—
Ацетон	90	156	166	ДМСО	610	820	1010
Пиридин	210	320	425	Пиридин	900	1150	1450
Аммиак	177	310	375 ^c	Аммиак	750	—	—
ТЭА	370	460	438	$CF_3COOH \cdot$	(3589)		
$CF_3CH_2OH \cdot$	(3657)			Димер	510	560	—
Нитрил	104	166	203	HF·	(3961)		
Оксиран	141	207	—	Димер	80	—	—
Эфир	220	268	267	Полимер	500	520	550
ТГФ	220	289	312	Нитрил	300	485	650
Пиридин	370	530	580	<i>m</i> -Эфир	500	—	740
Аммиак	310	540	—	Эфир	575	740	750
$(CF_3)_2CHOH \cdot$	(3646)			HCl·	(2886)		
Нитрил	148	250	326	Нитрил	155	275	335
Вода	150	260	—	<i>m</i> -Эфир	316	486	—
Оксиран	235	320	—				
Аммиак	500	760	970 ^c				

^a Названия оснований В сокращены: нитрил — ацетонитрил; эфир и *m*-эфир — диэтиловый и диметиловый эфиры; ТЭА — триэтиламин;

^b в скобках даны частоты v_0^0 свободных АН в газе; ^c в хлороформе; ^c в дихлорэтане.

увеличению энергии Н-связи на ~ 4 ккал/моль и также согласуется с увеличением Δv от 500 до 970 см⁻¹ (табл. 6).

Более всего изучено понижение в растворе частоты v_s ; первоначально оно было выявлено в работе [98] (хотя авторы и не относили его к усилению Н-связи), а позднее подтверждено в экспериментах [95, 96, 99—109] и показано в табл. 6. Эффект сolvатации зависит не столько от полярности среды, сколько от полярности самого ассоциата и размеров молекул-партнеров [95]. Сolvатационные смещения $\delta v_s = v_s$ (газ) — v_s (раствор) в высокополярных растворителях (ацетонитрил, ДМСО) лишь на $\sim 70\%$ превышают δv_s в «инертном» CCl_4 , а в одной и той же среде смещения у полярных комплексов на порядок больше, чем у неполярных (табл. 6).

Наименьшее воздействие среды испытывают бездипольные циклические ассоциаты, а именно $(RCOOH)_2$, $(ROH)_4$ и $(HF)_6$ [95]. Смещение их полосы v_s в растворе составляет лишь 10—15% от сдвига Δv^0 в газе, причем спектры $(RCOOH)_2$ остаются близкими к газовым спектрам не только в растворах, но и в кристаллах [103—105]. Удивительнее, что полосы v_s газообразных циклических образований $(CH_3OH)_4$ и $(HF)_6$ почти не смещаются также в жидком метаноле и фтористом водороде (табл. 6). В этих ассоциированных жидкостях исходные циклы несомненно не сохраняются, перестраиваясь в полимерные цепи $(AH \dots)_n$, но изменение дальнего порядка Н-связей не влияет на саму Н-связь. С этим фактом согласуется и давно обнаруженная [107] независимость ИК-спектров ассоциированных спиртов от их концентрации в растворе (выше ~ 1 моль/л).

Указанная неизменность спектров и, следовательно, Н-связей $(AH \dots)_n$ имеет место при кардинальном увеличении диэлектрической постоянной среды ϵ от 1 в газе до 85 в жидком HF. Следовательно, ϵ не влияет на

H-связь и корреляции ее прочности с ϵ малозначимы. Подобная нечувствительность к окружению свойственна и бездипольному центросимметричному иону $(\text{FHF})^-$; в разных средах — от воды до кристалла — частота $\Delta\nu = 2500 \text{ см}^{-1}$ меняется в пределах всего $\pm 2\%$ [107, 108]. С другой стороны, формально симметричный ион $(\text{ClHCl})^-$, напротив, чувствителен к окружению [109].

В противоположность бездипольным $(\text{AH})_n$ сильнее всего взаимодействуют с растворителем высокополярные димеры $\text{AH}\cdot\text{B}$ малых молекул (NH_3 , CH_3CN , HF , CH_3OH). Сдвиги частоты $\Delta\nu_s$ этих димеров существенно возрастают в жидкой фазе, подчас более чем вдвое в сравнении с газом, так что сольватное смещение достигает 100—140% от первичного сдвига $\Delta\nu^0$, а по абсолютной величине — около 500 см^{-1} (табл. 6). Таким образом, эффект сольватации H-комплекса аprotонным растворителем может превосходить первичный эффект образования H-связи. Очевидно, представления о независимом от окружения H-комплексе, о локальной H-связи $\text{A}-\text{H}\dots\text{B}$ являются в этих случаях весьма приблизительными.

Сольватация тем сильнее, чем полярнее молекулы-партнеры комплекса и чем они меньше по размеру [95]. Так, у комплексов NH_3 и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с метанолом (табл. 6) смещение $\Delta\nu$ увеличивается в растворе CCl_4 соответственно на 75 и 25%. «Обнаженный» аммиак сольватируется сильнее, чем триэтиламин, который уже «сольватирован внутримолекулярно». Сказанное означает, в частности, что электронные эффекты заместителей максимальны в газе и нивелируются в жидкости, очевидно, тем сильнее, чем активнее среда. Таким образом, отчасти повторяется рассмотренная выше (гл. II) картина изменения кислотно-основных равновесий в растворе. Соответственно факторы P и E , характеризующие способность к образованию H-связи, также должны зависеть от среды, и потому, в частности, неточна предложенная в работе [94] экстраполяция величин P и E от раствора к газу. Так, в газовой фазе аммиак является более слабым электронодонором, чем пиридин, в растворе CCl_4 они в этом отношении сравниваются (см. $\Delta\nu$ в табл. 6), а в более полярной среде следует ожидать обращения относительной силы указанных соединений.

Окружение H-связи себе подобными усиливает ее еще вдвое по сравнению с тем, что дает максимальная сольватация полярного димера $\text{A}-\text{H}\dots\text{B}$ аprotонным растворителем. Переход от свободного димера $\text{A}-\text{H}\dots\text{AH}$ к полимеру $(\text{AH}\dots)_n$ (в газе или в жидкости) увеличивает $\Delta\nu$ в 4—6 раз, от 90 до 300 и 500 см^{-1} соответственно для метанола и фтористого водорода (табл. 6); соответственно возрастает и энタルпия H-связи от ~ 3 ккал/моль в димерах до 5,5 и 7 ккал/моль в полимерах [83, 93, 97].

Этот давно известный кооперативный эффект, который первоначально был предложен для объяснения особенностей жидкой воды [110], заключается в том, что группа AH , отдающая свой протон для образования H-связи, сильнее притягивает соседний протон, а принимая соседний, легче отдает собственный. Таким образом, перенос заряда (поларизация) в одиночной H-связи $\text{AH}\dots\text{A}-\text{H}$ частично распространяется на образующуюся последовательность $(\text{A}-\text{H}\dots)_n$. Отметим сравнительно быстрое угасание эффекта вдоль цепи: частота ν_s сильно понижается при переходе от ди- к тетрамеру спирта, а далее мультимеры спектрально неразличимы. Кооперативный эффект (неаддитивность H-связей) невозможно объяснить суммой парных взаимодействий, а расчет тройных взаимодействий позволяет воспроизвести эффект [77]. Именно кооперативный эффект делает цепи чередующихся H-связей столь распространенным структурным элементом ассоциированных жидкостей и кристаллов, в частности, спиртов и углеводоров [83, 111].

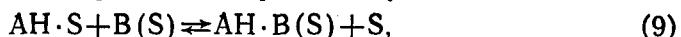
Контраст сольватации полярных и неполярных H-комплексов указывает на дополнительную электростатическую поларизацию диполярного H-комплекса его окружением. Она напоминает «эффект реактивного поля» в модели Онзагера, но, вероятно, только внешне. Существенное значение имеет взаимодействие лишь с ближайшей сольватной

оболочкой, которое не характеризуется объемными макропараметрами среды, в том числе величиной ϵ .

Абсолютная величина эффекта сольватации монотонно возрастает с ростом силы Н-связи, а относительно последней меняется мало [95]. Так, слабый димер метанола и сильный гетеродимер $(\text{CF}_3)_3\text{COH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ в газе характеризуются сдвигами $\Delta\nu_s = 90$ и 900 см^{-1} соответственно, которые в растворах увеличиваются до 150 — 200 и 1200 — 1500 см^{-1} (табл. 6). Вероятно, дальнейшее увеличение «поляризации» АН·В в конце концов приводит к переносу протона с образованием сопряженного комплекса (ионной пары) $\bar{\text{A}} \cdot \text{HB}^+$, а далее и разделенной ионной пары $\bar{\text{A}} \parallel \text{HB}^+$. При этом величины ΔH растут также монотонно [112], но изменения спектра немонотонны, а напротив, резко меняют знак в гипотетической точке «квазисимметричной» Н-связи А...Н...В [113, 114]. В свободных Н-комплексах подобного явления нет. Напротив, в газообразной соляной кислоте существует (помимо свободных молекул) только молекулярный комплекс $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ (см. [74]), и аналогично, молекулярные комплексы $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{HCN}$ [114] или $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ ⁶ в парах над ионными солями NH_4CN или NH_4Cl . Внутрикомплексный перенос протона в $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{HCN}$ убедительно исключается фактом наблюдения в газе (обычным методом) ИК спектра полудействированного комплекса $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{DCN}$ [114]. Можно полагать, что свободные ассоциаты существуют только в виде молекулярных комплексов АН·В, а ионные пары не существуют в свободном виде, стабилизируются только благодаря межмолекулярному взаимодействию с окружением. При этом каждой кислоте АН, возможно, свойствен свой предел устойчивости или, иначе, порог переноса протона. Так, фтористый водород удерживает протон и в воде ($pK=3,45$), и в сильных основаниях [96] при энергии Н-связей не менее 15 ккал/моль (оценка произведена по спектральным данным [96]). Энергии Н-связей органических ОН-кислот также могут достигать 11—15 ккал/моль, прежде чем протонируется основание. Порог же переноса протона HCl , HBr и CH_3COOH не превышает 5—7 ккал/моль, молекулярные комплексы с большей энергией связи для них неизвестны.

Обратимся к энергиям сольватации Н-связей. Известно, что энталпии димеризации карбоновых кислот существенно уменьшаются в растворе [83], но этот факт нельзя обобщать, нельзя распространять вывод на полярные комплексы АН·В; нельзя также считать это ослаблением Н-связи в димере (как иногда полагали). Уменьшение ΔH целиком обязано сольватации мономера (см. ниже) и не противоречит вышеизложенному. Величины ΔH , измеренные в разных средах, относятся к разным состояниям не только Н-комплекса, но и «свободных» партнеров, а спектральные оценки Н-связи в тех же средах неявно предполагали неизменное состояние свободных партнеров; это различие в состоянии продуктов диссоциации Н-связи необходимо иметь в виду.

Обычная запись реакции комплексообразования $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AH} \cdot \text{B}$ в справедлива только для газа и не учитывает влияния среды. Качественная модель эффекта среды S включает два противоположных момента: 1) для объединения двух сольватированных партнеров $\text{AH}(S)$ и $\text{B}(S)$ в Н-комплекс необходимо «выжать» часть сольватной оболочки каждого, что уменьшает ΔH , и 2) общая сольватная оболочка «сжимает» Н-комплекс, что увеличивает ΔH в среде S . Суммарный эффект растворителя может иметь любой знак, хотя чаще преобладает первое (уменьшение). Согласно [94] «десольватация» молекулы АН — это замена слабой Н-связи (Н-взаимодействия) с растворителем более сильной связью с В. Соответственно реакцию в среде следует писать как



где через (S) обозначено, как обычно, «окружение S » (взаимодействие $\text{B}(S)$ не учитывается из-за отсутствия конкретной модели). Растворитель S считается непосредственным участником реакции (9), он вносит

⁶ Legon A. C., Millen D. J. //Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. P. 484.

Таблица 7

Энталпии димеризации и сольватации трифтормуксусной кислоты
в разных средах, ккал/моль

Среда	Димеризация		Сольватация мономера	
	Измерено [117]	Рассчитано по (10)	Измерено [117]	Рассчитано по (10) ^a
Газ	—	(7,0) ^b	—	—
Циклогексан	5,8 (3)	5,72	2,3 (4)	1,28
Четыреххлористый углерод	4,6 (2)	5,13	3,4 (6)	1,87
Бензол	(3,7) ^b	2,94	5,2 (6)	4,06
1,2-Дихлорэтан	3,5 (4)	3,10	5,3 (6)	3,90

^a Только Н-взаимодействие; ^b принятая величина; ^b оценка по аналогии [117].

в энталпию реакции аддитивный (отрицательный) вклад в меру своей электронодонорности E_s^0 [94]. Заметной электронодонорностью обладают все соединения вплоть до весьма инертных перфторуглеродов; благородные газы также образуют Н-связи с сильными электрофилами АН (см. выше). Отсюда не самым «инертным» является традиционно используемый в ИК-спектроскопии CCl_4 (см. [115, 116]), энергия Н-связи которого, например, с HF составляет ~ 2 ккал/моль (v_s смещается на 110 см^{-1}).

Таким образом, уменьшение ΔH в растворе, согласно модели, связано с тем, что комплексообразование $\text{AH}\cdot\text{B}$ неизбежно разрушает Н-взаимодействие $\text{AH}\cdot\text{S}$. Величина последнего, согласно [94], пропорциональна произведению двух независимых параметров — протонодонорности кислоты $\text{AH}(P_i)$ и электронодонорности молекулы растворителя $S(E_s^0)$:

$$\delta_1 \Delta H = 6,4 P_i E_s^0. \quad (10)$$

Выражение (10) предсказывает аддитивный вклад растворителя в энталпию реакции (9). Наряду с уравнением (10) силу Н-взаимодействия $\text{AH}\cdot\text{S}$ можно определить по увеличению в растворе интенсивности ИК-полосы v_s (сравнительно с газообразной АН) методом «спектральной калориметрии» [97]. Прямое определение $\delta_1 \Delta H$ обычными методами затруднено из-за необходимости отделять «неспецифическое» взаимодействие.

Упрочение Н-связи димера $\text{AH}\cdot\text{B}$ в результате поляризующего воздействия окружения можно оценить лишь по частотам v_s . Распространение на сольватационные смещения корреляций [97] (что предполагает их справедливость также и в газовой фазе) приводит к выражению

$$\delta_2 \Delta H = 0,055 \delta v_s - \Delta H^0. \quad (11)$$

К точности предсказания (11) нужно относиться с осторожностью вследствие ограничений корреляций (см. [97]) и их «переноса» в газ; независимые данные согласуются с (11), но они единичны.

Если воздействие растворителя на ассоциат незначительно, как в случае $(\text{RCOOH})_2$, то выражение (10) описывает весь эффект растворителя. Действительно, рассчитанные по (10) изменения $-\Delta H$ димеризации трифтормуксусной кислоты в растворах совпадают с измеренными величинами (табл. 7), т. е. Н-взаимодействие оказывается главной составляющей сольватации мономера кислоты, а ван-дер-ваальсовое взаимодействие невелико и примерно одинаково в разных растворителях (см. табл. 7). Аналогично согласуются между собой измеренные и рассчитанные величины $-\Delta H$ димеризации других кислот в разных растворителях [105], причем в бензоле энергия сольватации «свободной» кислоты достигает уже 4 ккал/моль.

Иллюстрируем примером упрочение Н-связи в среде неполярного CCl_4 , точнее положительный вклад δ_2 , рассчитанный согласно уравнению

нию (11), по экспериментальным частотам табл. 6. Для трех типичных димеров, а именно неполярного (RCOOH)₂ и полярных: метанол·эфир и (меньшего по размеру) метанол·аммиак, это упрочнение составляет соответственно около 0,3; 0,8 и 1,5 ккал/моль или 4; 25 и 40% от энергии комплексообразования в газовой фазе. В сумме с противоположным вкладом δ_1 ожидаемое изменение $-\Delta H$ существенно отрицательно в первом случае (табл. 7), близко к нулю во втором и положительно в третьем (0,7 ккал/моль). В полярных средах то же упрочнение Н-связи δ_2 может быть значительно большим и достигать 60—70%. Наконец, наибольшее упрочнение Н-связи на 3—4 ккал/моль или выше 100% наблюдается в ассоциированной жидкости, вернее, в полимерном ассоциате (см. выше). Результаты прямых измерений ΔH в неразбавленных полярных основаниях в общем не противоречат приведенным спектральным оценкам. Однако помимо особого случая самоассоциатов, нет наиболее интересных и доказательных данных о высокополярных Н-комплексах малых молекул в разном окружении.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ литературных данных показал, что разнообразие экспериментальных и теоретических подходов к решению проблемы влияния среды на кислотно-основные равновесия позволяет не только сформулировать определенные качественные закономерности, но и создает возможность количественного учета влияния специфической сольватации.

Значительного продвижения в понимании роли водородных связей можно ожидать от изучения ионных димеров и кластеров в газовой фазе и относительно инертных средах. Нуждается в дальнейших исследованиях проблема сольватации нейтральных Н-комплексов; можно надеяться, что обнаруженное сходство во влиянии сольватации на водородные связи и кислотно-основные равновесия будет описано количественно. Важную информацию о роли среды даст более широкое сочетание квантовохимических расчетов димеров и малых кластеров с методами ММД и ММК, позволяющими учсть вклад сотен молекул растворителя.

Важным направлением будущих исследований можно считать разработку единого подхода к заряженным и нейтральным ассоциатам. «Дополнительность» информации затрудняет их сопоставление: в случае ион-молекулярных комплексов получен огромный массив данных об энергетике их образования, в случае нейтральных — об их строении и спектральных свойствах.

Задачей исследователей, работающих в области физической органической химии и различных видов спектроскопии, должно быть наведение мостов между кислотно-основными равновесиями в газовой фазе, водородными связями молекулярного и ионного типа в газе и их сольватацией в различных средах.

Во время подготовки рукописи к печати появились новые работы, которые нельзя не отметить.

Опубликованы данные об энергии анионных Н-комплексов (O^- , Cl^- , S^-) [118] и комплексов карбанионов [119], а также сведения об их гидратации в газе. Две работы посвящены приложению рассмотренных ранее подходов к биологическим системам (протеинам и энзимам) [120, 121]. Наконец, проведено экспериментальное и теоретическое исследование проблемы газофазной СН-кислотности в ароматических и гетероциклических соединениях [122].

В [123] установлена линейная зависимость между протонной и углеродной основностью ($\text{CH}_3\text{A} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{A}^-$) в газе. Проанализированы наблюдающиеся отклонения в водной среде. Экспериментально и с помощью статистических термодинамических расчетов изучены изотопные эффекты при гидратации газофазных ионов, и сделан вывод о предпочтительности координации «легкой» воды как с катионами, так и с анио-

нами [124]. В [125] представлены данные о кислотности ряда катион-радикалов в газовой фазе и в ДМСО, обсуждено влияние сольватации на величины $pK_{\text{+}}$. Метод теоретического расчета pK_a органических соединений в воде путем сочетания неэмпирических расчетов с методом ММК предложен в [126].

Не стремясь перечислить вновь изученные газообразные комплексы (каких уже немало), отметим развитие спектральных исследований. Они распространяются на мультимеры (клusterы), в частности, на линейные гомо- и гетеротримеры [127], где прямо наблюдали кооперативный эффект двух «сопряженных» Н-связей А—Н...А—Н...А—Н. Лучше исследована изомерия строения молекулярных комплексов — два минимума потенциальной энергии взаимной ориентации партнеров АН и В. Например, помимо T -образного комплекса $\text{HCN}\cdot\text{CO}_2$ со связью N...С наблюдается менее устойчивый линейный комплекс $\text{NCH}\dots\text{OCO}$ (см. [128] и ссылки).

Анализируя точные спектральные данные о межатомных расстояниях, Легон и Миллен выявили «ход» изотопического эффекта в Н-связи [129]. Замена Н на D уменьшает нулевые амплитуды водорода, попарочную и продольную; первое упрочняет, а второе разрыхляет Н-связь (как при возбуждении колебаний v_b и v_s). С усилением Н-связи первый вклад, который симбатен «гибкости» Н-связи уменьшается, а второй, который симбатен ангармоничности v_s , наоборот, увеличивается. Поэтому суммарный изотопический эффект может менять знак: дейтериевая связь сильнее противной в случае слабых Н-связей, но наоборот, слабее ее в случае прочных.

Новая лазерная спектроскопия в дальней ИК-области демонстрирует свои многообещающие возможности на примере расшифровки сложного вращательно-туннельного спектра димера воды [130]. Через наблюдение вибраций v_b она в принципе может быть применима и к циклическим бедипольным (и потому лишенным вращательного спектра) ассоциатам — димерам и мультимерам (АН)_n.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабачник М. И.//Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 1523.
2. Taft R. W.//Progr. Phys. Org. Chem. N. Y.: J. W. Wiley, 1983. V. 14. P. 247.
3. Эпштейн Л. М.//Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 1600.
4. Эпштейн Л. М.//Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 255.
5. Быкова Л. Н., Петров С. И.//Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 1631.
6. Быкова Л. Н., Петров С. И.//Там же. 1972. Т. 41. С. 2065.
7. Bordwell F. G., Brauca J. C., Huges D. L., Olmstead W. V.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 3311.
8. Козаченко А. Г., Матросов Е. И., Кабачник М. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 2440.
9. Chantooni M. K., Kolhoff I. M.//J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1306.
10. Bordwell F. G., McCallum R. J., Olmstead W. N.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 1424.
11. Королев Б. А.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 841.
12. Дюмаев К. М., Королев Б. А.//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 2065.
13. Белл Р./Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 83.
14. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М.//Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 212.
15. Денисов Г. С., Кульбида А. И., Шрайбер В. М.//Молекулярная спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. С. 123.
16. Одноков С. Е. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
17. Streitwieser A., Juaristi E., Nebenzahl L. L.//Comprehensive Carbanion Chemistry. N. Y.: Elsevier, 1980. Ch. 7.
18. Рeutов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П.//СН-кислоты. М.: Наука, 1980. Гл. 1.
19. Bors D. A., Kaufman M. J., Streitwieser A.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6975.
20. Kaufman M. J., Gronert S., Streitwieser A.//Ibid. 1988. V. 110. P. 2829, 2843.
21. Bordwell F. G., Drucker G. E., Andersen N. H.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7310.
22. Лебедева Т. И., Петров Э. С., Терехова М. И., Шатенштейн А. И.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 357.
23. Петров Э. С., Терехова М. И., Шатенштейн А. И.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1118.
24. Лебедева Т. И., Петров Э. С., Шатенштейн А. И.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 905.

25. Антипин И. С., Веденников А. Н., Коновалов А. И.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. С. 139.
26. Антипин И. С., Веденников А. Н., Коновалов А. И.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1355; 1986. Т. 22. С. 446; 1989. Т. 25. С. 3.
27. Lias S. G., Lieberman J. F., Levin R. D.//J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. P. 695.
28. Gas Phase Ion Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1979.
29. Конель И. А.//Реакц. способность орган. соедин. 1987. Т. 24. Вып. 3(87). С. 261.
30. Fujio M., McIver R. T., Taft R. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4017.
31. Arnett E. M., Chawla B., Bell L. et al.//Ibid. 1977. V. 99. P. 5729.
32. Arnett E. M., Chawla B.//Ibid. 1979. V. 101. P. 7141.
33. Meot-Ner M. (Mautner), Sieck L. W.//Ibid. 1983. V. 105. P. 2956.
34. Headley A. D.//Ibid. 1987. V. 109. P. 2347.
35. Lau Y. K., Kebarle P.//Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 1515.
36. Taagepera M., De Frees D., Hehre W. J., Taft R. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 424.
37. Caldwell G., Rozeboom D., Kiplinger J. P., Bartmess J. E.//Ibid. 1984. V. 106. P. 4660.
38. Hehre W. J., Pau Ch., Headley A. D. et al.//Ibid. 1986. V. 108. P. 1711.
39. Arnett E. M., Small L. E., McIver R. T., Miller J. C.//Ibid. 1974. V. 96. P. 5638.
40. Ikuta S., Kebarle P., Bancroft G. et al.//Ibid. 1982. V. 104. P. 5899.
41. Lau Y. K., Kebarle P.//Ibid. 1976. V. 98. P. 7452.
42. Polack S. K., Delvin J. L., Summerhaus K. D., Taft R. W.//Ibid. 1977. V. 99. P. 4583.
43. Lau J. K., Nishizawa K., Tse A. et al.//Ibid. 1981. V. 103. P. 6291.
44. Mills B. E., Martin R. L., Shirley D. A.//Ibid. 1976. V. 98. P. 2380.
45. Brown R. S., Tse A.//Ibid. 1980. V. 102. P. 5222.
46. Hodges R. V., Houle F. A., Bauchamp J. L. et al.//Ibid. 1980. V. 102. P. 932.
47. Catalan J., Mo O., Pezey P., Yanez M.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. P. 1409.
48. Bollinger J. C., Houriet R., Kern C. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5352.
49. Catalan J., de Paz J. L., Yanez M.//Ibid. 1988. V. 110. P. 2699.
50. Yamdagni R., Kebarle P.//Ibid. 1973. V. 95. P. 3504.
51. Davidson W. R., Sunner J., Kebarle P.//Ibid. 1979. V. 101. P. 1675.
52. Kebarle P., Davidson W. R., French M. et al.//Discuss. Faraday Soc. 1977. V. 69. P. 220.
53. Larson J. W., McMahon T. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2944.
54. Larson J. W., McMahon T. B.//Ibid. 1984. V. 106. P. 517.
55. Caldwell G., Rozeboom M., Kiplinger J., Bartmess J.//Ibid. 1984. V. 106. P. 4661.
56. Larson J. W., McMahon T. B.//Ibid. 1987. V. 109. P. 6230.
57. Meot-Ner M. (Mautner)//Ibid. 1984. V. 106. P. 1257, 1265.
58. Speller C. V., Meot-Ner M. (Mautner)//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5217.
59. Meot-Ner M. (Mautner), Sieck L. W.//Ibid. 1985. V. 89. P. 5222.
60. Meot-Ner M. (Mautner), Sieck L. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7525.
61. McMahon T. B., Kebarle P.//Ibid. 1986. V. 108. P. 6502.
62. Desmeules P. J., Allen L. C.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4731.
63. Gao J., Garner D. S., Jorgensen W. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 4784.
64. Del Bene J. E., Frisch M. J., Pople J. A.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3669.
65. Zeeegers-Huyskeus Th.//J. Mol. Struct. 1986. V. 135. P. 93.
66. Davidson W. R., Sunner J., Kebarle P.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1675.
67. Kebarle P., Davidson W. R., Sunner J., Meza-Hoyer S.//Pure and Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 63.
68. Kebarle P.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1977. V. 28. P. 455.
69. Lau Y. K., Solaja P. P., Kebarle P.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7429.
70. Yamabe S., Minato T., Hirao K.//Can. J. Chem. 1983. V. 61. P. 2227.
71. Klotz C. E. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 3585.
72. Bromilow J., Abboud J. L., Lebrilla C. B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5448.
73. Dyke T. R.//Top. Cur. Chem. 1984. V. 120. P. 85.
74. Legon A. C., Millen D. J.//Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 635.
75. Legon A. C., Millen D. J.//Acc. Chem. Res. 1987. V. 20. P. 39.
76. Peterson K. I., Fraser G. T., Nelson D. D., Klemperer W.//Intermolecular Interactions Involving First Row Hydrides./Eds. R. J. Bartlett, D. Reidel. N. Y.: Publ. Co., 1985. Y. 217.
77. Beyer A., Karpfen A., Schuster P.//Top. Cur. Chem. 1984. V. 120. P. 1.
78. Thomas R. K.//Proc. Roy. Soc. (London). 1971. V. 325A. P. 133.
79. Thomas R. K.//Ibid. 1975. V. 344A. P. 579.
80. Millen D. J.//J. Mol. Struct. 1983. V. 100. P. 351.
81. Иогансен А. В.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. С. 1741.
82. Соколов Н. Д., Сакун В. П.//Современные проблемы квантовой химии. Л.: Наука, 1987. С. 57.
83. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964.
84. Schriver L., Burneau A., Perchard J. P.//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 4926.
85. Ayers J. P., Pullin A. D., P.//Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. P. 1629.
86. Janda K. C., Steed J. M., Novick S. E., Klemperer W.//J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 5162.
87. Buckingham A. D., Fowler P. W.//Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2018.

88. Степанов Б. И.//Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. С. 507; 1946. Т. 20. С. 408.
89. Sheppard N.//Hydrogen Bonding/Ed. D. Hadzi L.: Pergamon Press, 1958. Р. 85.
90. Wofford B. A., Eltades M. E., Lieb S. G., Bevan J. W.//J. Chem. Phys. 1987. V. 87. Р. 5674.
91. Legon A. C., Millen D. J., North H. M.//Ibid. 1987. V. 86. Р. 2530.
92. Legon A. C., Millen D. J., North H. M.//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 135. Р. 303.
93. Pine A. S., Howard B. J.//J. Chem. Phys. 1986. V. 84. Р. 590.
94. Иогансен А. В.//Теор. и эксп. химия. 1971. Т. 7. С. 302.
95. Иогансен А. В.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. С. 1151.
96. Couzi M. Ph. Doct. These. Bordeaux, 1970.
97. Иогансен А. В.//Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 112.
98. Allerhand A., Schleyer P.//J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. Р. 371.
99. Reece I. H., Werner R. L.//Spectrochim. Acta. 1968. V. 24A. Р. 1271.
100. Иогансен А. В., Куркчи Г. А., Фурман В. М. и др.///Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. С. 302.
101. Иогансен А. В., Куркчи Г. А., Левина О. В.///Там же. 1973. Т. 18. С. 676.
102. Искандеров Т. А., Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Иогансен А. В. и др.///Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61. С. 988.
103. Bratorz S., Hadzi D., Sheppard N.//Spectrochim. Acta. 1956. V. 8. Р. 249.
104. Haurie M., Novak A.//J. chim. phys. et phys. chim. biol. 1965. V. 62. Р. 137.
105. Mashkovskiy A. A., Yakina B. A., Glazunov V. P., Odinokov S. E.//Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. С. 724.
106. Finch J. N., Lippincott E. R.//J. Phys. Chem. 1957. V. 61. Р. 894.
107. Spinner E.//Austr. J. Chem. 1977. V. 30. Р. 1167.
108. Chunnitall C. J., Scherman W. F.//J. Mol. Struct. 1982. V. 80. Р. 121.
109. Evans J. C., Lo G. Y.-S.//J. Phys. Chem. 1966. V. 70. Р. 11.
110. Frank H. S., Wen W. Y.//Discuss. Faraday Soc. 1957. V. 24. Р. 133.
111. Jeffrey G. A., Takagi S.//Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. Р. 264.
112. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И.///Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1568.
113. Odinokov S. E., Mashkovsky A. A., Glazunov V. P., Iogansen A. V. et al.///Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. Р. 1355.
114. Jones W. J., Seel R. M., Sheppard N.//Ibid. 1969. V. 25A. Р. 385.
115. Шепкин Д. Н.//Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 19. С. 709.
116. Иогансен А. В., Броун Э. В.//Там же. 1966. Т. 20. С. 42.
117. Christian S. D., Stevens T. L.//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. Р. 2039.
118. Meot-Ner M. (Mautner)//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. Р. 3854.
119. Meot-Ner (Mautner)//Ibid. 1988. V. 110. Р. 3858.
120. Meot-Ner M. (Mautner)//Ibid. 1988. V. 110. Р. 3071.
121. Meot-Ner M. (Mautner)//Ibid. 1988. V. 110. Р. 3075.
122. Meot-Ner M. (Mautner), Kafafi Sh.//Ibid. V. 110. Р. 6297.
123. Brauman J. I., Hau Ch.-Ch.//Ibid. V. 110. Р. 5611.
124. Larson J. W., McMahon T. B.//Ibid. V. 110. Р. 1087.
125. Bordwell F. G., Cheng J.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. Р. 1792.
126. Jorgensen W., Briggs M.//Ibid. 1989. V. 111. Р. 4190.
127. Ruoff R. S., Emilsson T., Chuang C. et al.///J. Chem. Phys. 1989. V. 90. Р. 4069; 1988. V. 89. Р. 138.
128. Klots T. D., Ryoff R. S., Gutowsky H. S.//Ibid. 1989. V. 90. Р. 4216.
129. Legon A. C., Millen D. J.//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. Р. 484.
130. Busarow K. L., Cohen R. C., Blake A. G. et al.///J. Chem. Phys. 1989. V. 90. Р. 3937; 1988. V. 89. Р. 1268.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва
Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности, Москва