

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 |

1. 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 апротонных 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 апротонных 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 соблюдаются 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 $H_2O < ROH < ДАР$. 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) $< ДМФА$ (1,98) $< CH_3CN$ (2,5) $< ДМСО$ (2,8) [8].

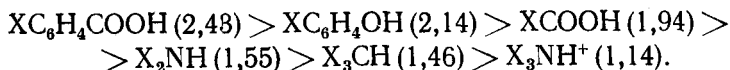
Анализируя различия между величинами pK_a в N-метилпирролидоне (НМП) и ДМСО, авторы [7] рассмотрели различные кислоты, образующие при ионизации окси-анионы (нафтолы, фенолы, бензойную, салициловую кислоты и др.). Величины $\Delta pK_a = pK_a(НМП) - pK_a(ДМСО)$ растут по мере уменьшения кислотности от 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 ДМФА и ДМАА [9]. Между величинами pK_a в НМП и ДМСО имеется линейная зависимость:

$$pK_a(НМП) = 0,91 pK_a(ДМСО) + b.$$

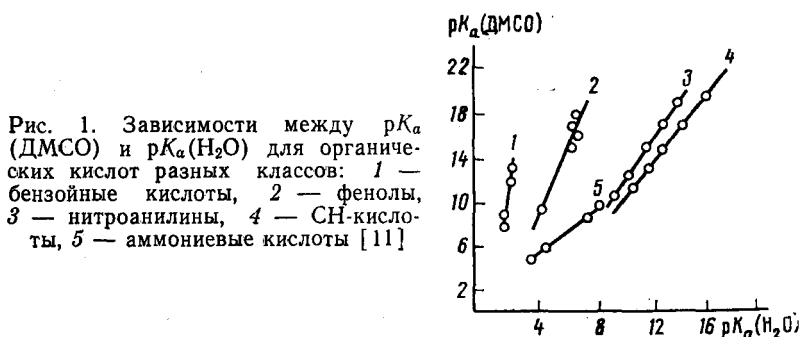
По мнению авторов, величины кислотности в ДМСО (а их известно больше 600) можно использовать для предсказания значений pK_a в любых карбоксамидных растворителях, а в отсутствие сильного ионного спаривания и в других ДАР.

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 ДМФ [9], на порядок больше, чем в ДМСО. Однако образование гомосопряженных ионов энергетически выгодно даже в ДМСО. Так, равновесие $PhOH \dots ДМСО + PhO^- \rightleftharpoons PhO^- \dots НОРPh + ДМСО$ смещено вправо. «Гомосопряженная» водородная связь $PhO^- \dots НОРPh$ на 6,1 ккал/моль прочнее Н-связи между фенолом и ДМСО [10].

Сопоставление величин α в выражении (1) для ХН-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 $\text{X}^- \dots \text{NOH}$ с водой как донором протона. С уменьшением прочности Н-комплекса с анионом убывают и различия между кислотностями в воде и ДМСО ($\text{OH} > \text{NH} > \text{CH} > \text{NH}^+$).



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 Гаммета:

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

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 реакции 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 | 2,37 | 2,57 | [8] |
| Фенолы | 2,1 | — | — | 2,25 | 2,3 | 2,4 | 2,4 | [9, 10] |
| | | | | | 4,5 | 4,7 | 4,88 | [11] |
| | | | | | | | 4,29 | [9] |
| | | | | | | | 5,3 | [10] |

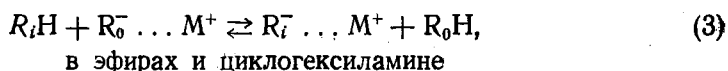
($K_d \ll 10^{-8}$), а это приводит к зависимости наблюдаемой относительной силы кислот от природы основания, выбранного для сравнения (см., например, [13]).

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. Кисотно-основные равновесия в относительно инертных средах

Кислотно-основные равновесия в диметоксиэтаноле (ДМЭ), циклогексилламина (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

$$pK = pK_o + \lg K_d$$

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'):

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

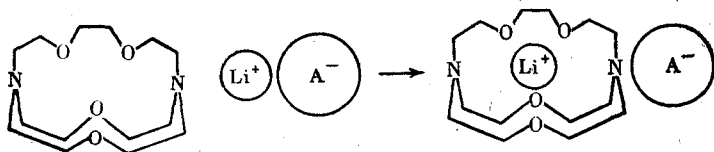
где K_o — константа диссоциации ионной пары стандартного карбаниона с катионом. Показано, что величины pK' практически совпадают с $pK_{и}$ в ДМСО. Различия между $pK_{ип}$ и $pK_{и} \approx pK'$ зависят от структуры карбаниона, а также от способности катиона образовывать ионные пары. Они максимальны 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 крипаты 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 углеводов в присутствии криптанов позволило надежно установить, что они вне зависимости от полярности среды образуют разделенные криптаном ионные пары.



Так, 4,7,13,18-тетраокса-1,10-диазабицикло[8,5,5]эйкозан 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:

$$\text{p}K_a(\text{ДМСО}) = 1,01\text{p}K_a(\text{ТГФ}) + 17,2. \quad (6)$$

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

$$\delta G^S(\text{HA/HA}_0)_\text{и} = \delta G_A^{\text{газ}}(\text{HA/HA}_0)_\text{и} + b/\epsilon_s. \quad (7)$$

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 апротонных растворителей, связанное преимущественно с ослаблением сольватации анионов за счет образования Н-связей. Найдены подходы к установлению шкал кислотности СН-кислот в малополярных средах. Можно ожидать, что использование криптанов 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 максимально. 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 Н-комплексах $\text{A}^- \dots \text{НОН}$ и не

проявляется в случае карбанионов с сильно делокализованным зарядом [2, 18]. Последовательность изменения коэффициента α в ряду $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (10,6) $>$ $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (6,6) $>$ XCOOH (3,5) $>$ X_3CH (1) согласуется с последовательностью, полученной для тех же типов ХН-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 электроакцепторных свойств заместителей, компенсируется уменьшением энергии гидратации образующегося аниона. Значительное ослабление способности таких анионов образовывать водородные связи определяет 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 , NO_2 , SO_2Ph 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 ($\text{XPy} \dots \text{HON}^+$). Энергия образования ионных Н-комплексов в 5 раз больше энергии нейтральных Н-связей замещенных пиридинов $\text{XPyNH}^+ \dots \text{O}_2\text{H}$. 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-трет-Бу-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 пиридинов [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 $\text{R}=\text{H}$ 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.

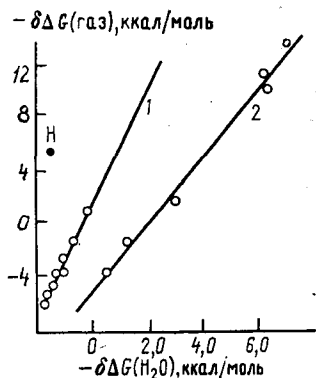


Рис. 2

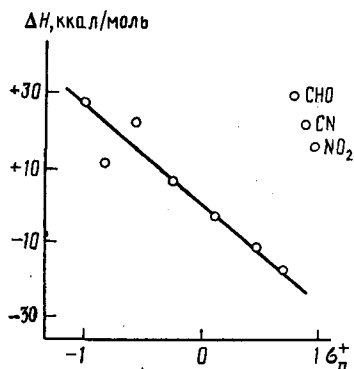


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между величинами основности ΔG вторичных аминов в газе и в воде: 1 — RNH_2 (наклон 4,3) 2 — XCH_2NH_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 $\text{MeXH} < \text{EtXH} < \text{PrXH} < \text{трет-ВихН}$, в воде $\text{трет-ВихН} < \text{PrXH} < \text{EtXH} < \text{MeXH}$. 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 (средство к протону — РА) больше, чем Me_3P . В то же время основность алкилфосфинов в воде, как известно, на несколько порядков превышает основность фенилфосфинов. 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 ($E_B N_{1s}$). 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.

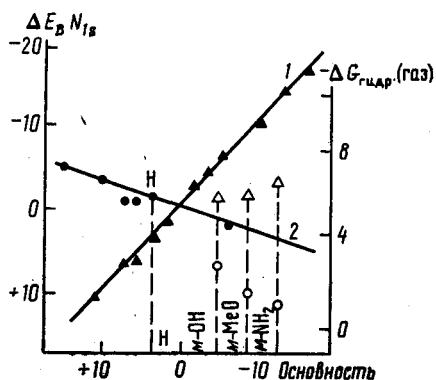


Рис. 4. Зависимость газовой основности замещенных анилинов от энергии ионизации электронов N_{1s} . (1) и от энергии «гидратации» в газе ($BH^+ + OH_2 \rightleftharpoons BH^+ \dots OH_2$) (2) [43]

Отметим, что ранее однопараметровые линейные корреляции между величинами PA и энергией остовных 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 аминафталинов [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 остова 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 N_{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 $pK_a(H_2O)$ 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 родству к протону и значительно различаются 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 термодимических данных первоначально был сделан вывод о существовании общей линейной зависимости между энергией водородной связи $\text{AH} \dots \text{Cl}^-$ и кислотностью в газовой фазе кислот разных классов [50]. Однако позднее [51, 52] была установлена ошибочность этого заключения.

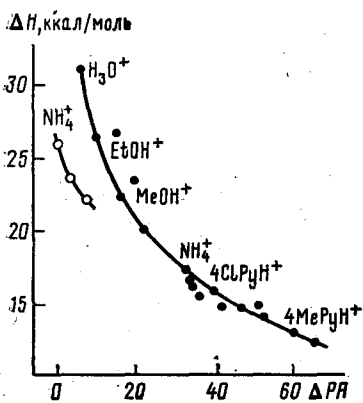


Рис. 5. Соотношение между прочностью водородной связи $\text{BH}^+ \dots \text{B}$ и ΔPA (темные точки — $\text{B}_0 = \text{H}_2\text{O}$, светлые — $\text{B}_0 = \text{NH}_3$) [51]

Рассмотрение Н-связей типов $\text{A}^- \dots \text{HON}$ и $\text{BH}^+ \dots \text{OH}_2$ 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 $\Delta PA = PA(\text{B}) - PA(\text{B}_0)$, 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.

В работах [53, 54] проведено сопоставление энергии сильных водородных связей $\text{AH} \dots \text{F}^-$ и $\text{AH} \dots \text{Cl}^-$ 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 $\text{XH} \dots \text{F}^-$ зависят от электроотрицательности атомов. При близкой газофазной кислотности энергии Н-связей уменьшаются в ряду, аналогичном последовательности в растворе: $\text{OH} > \text{NH} > \text{SH} > \text{CH}$ [53]. Энергия Н-связи с Cl^- менее чувствительна к гетероатому, связанному с кислым протоном [54]. Сходные выводы были сделаны [55] при анализе водородных связей $\text{ROH} \dots \text{B}^-$ с различными анионами. Прочность Н-комплексов $\text{MeOH} \dots \text{RO}^-$ в газовой фазе линейно зависит от сродства к протону анионов OR^- . Однако водородные связи анионов других типов (F^- , $\text{C} \equiv \text{CR}^-$ и др.) при близком сродстве к протону различаются по своей прочности. Величины энтальпии, как видно из табл. 2, растут по мере увеличения электроотрицательности аниона (χ). В [56] дано выражение, связывающее энергию связи $\text{X}^- \dots \text{HY}$ с величинами $\chi(\text{X})$ и $\chi(\text{Y})$.

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-комп-

Таблица 2

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

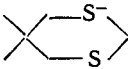
| В- | $\Delta H_{0,1}$, ккал/моль | PA , ккал/моль | χ |
|---|------------------------------|------------------|--------|
| F^- | 29,6 | 371,5 | 4,0 |
| $-\text{OCH}_2\text{-трет-Bu}$ | 18,6 | 371,8 | 3,5 |
| $-\text{C}\equiv\text{CPh}$ | 14,3 | 370,3 | 3,3 |
|  | 14,8 | 372,9 | 2,5 |

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 энтальпия 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. Энтальпия образования иона $(FHF)^-$ 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 авторы 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 $\angle NH^+ \dots N \angle$, 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 $A \dots B$ меньше $2,55 \text{ \AA}$ 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 $10\text{—}12$ 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 симметричных 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 масс-спектрометрии высокого давления [57, 66—68]. Исследования ион-молекулярных равновесий типа: $X^\pm(S)_{n-1} + (S) \rightleftharpoons X^\pm(S)_n$ позволяют определить энтальпию ($\Delta H_{n-1,n}^0$) 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 иону 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: $4-CNPyH^+ \dots O_2H > PyH^+ \dots O_2H$ [66]. Подобные тенденции наблюдались и в ряду $RNH_3^+ \dots nH_2O$ [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 энтальпии присоединения четырех молекул воды в газе ($\Delta H_{0,4}^0$) с разностными величинами ($\delta\Delta H_{газ \rightarrow H_2O}$) [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 ($-\Delta H_{0,1}$). Энтальпия присоединения третьей молекулы ($-\Delta H_{2,3}$) еще меньше, она равна $0,85 \pm 0,05$ от ($-\Delta H_{1,2}$). В результате отношение общей энтальпии сольватации иона с присоединением четырех молекул H_2O 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 ROH_2^+ , RNH_3^+ и др.

Для большинства ионов вариации величин энтальпий сольватации водой как растворителем, полностью определяются вариацией силы водородных связей. Энергия специфической гидратации ионов BH^+ четырьмя молекулами воды близка к энтальпии переноса $\Delta H_{газ \rightarrow H_2O}^0$ (± 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 квантово-химического анализа этого процесса представлены в [70]. В [57] сопоставлены энергии сольватации за счет образования Н-связей ($\Delta H_{n-1,n}$) различными по природе растворителями (эфиры, кетоны, амиды, нитрилы и пр.). Несмотря на различия в поляризуемости и дипольных моментах, во всех случаях наблюдается уменьшение энтальпии 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 $\text{OH}^+ \cdots \text{N} \equiv \text{CMe}$ 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 квантово-химических 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 энтальпий 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 несколькими 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 доплер-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 ν_s , а сдвиги частот ν_s измеряют на два—четыре порядка точнее чем обычно по широкой полосе. После того, как расшифрован «холодный» вращательный спектр, удастся 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 МВЕРС (спектроскопия электрического резонанса в молекулярном пучке) [73, 74] и флайгаровской Фурье-спектроскопии [74], но часто недостаточно для прямого измерения ИК спектра поглощения тех же комплексов (доля поглощаемого излучения слишком мала). Однако, удастся детектировать изменение 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 ⁴. В целом новая спектроскопия успешно вовлекла «нежесткие» молекулярные комплексы с их неустрашими 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 аммиака до азота. Помимо этого изучены простейшие трехатомные комплексы АН с благородными газами (9 систем), а также циклические гетеродимеры карбоновых кислот и амидов (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 избранных 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

⁴ Miller R. E.//Science. 1988. V. 240. P. 447.

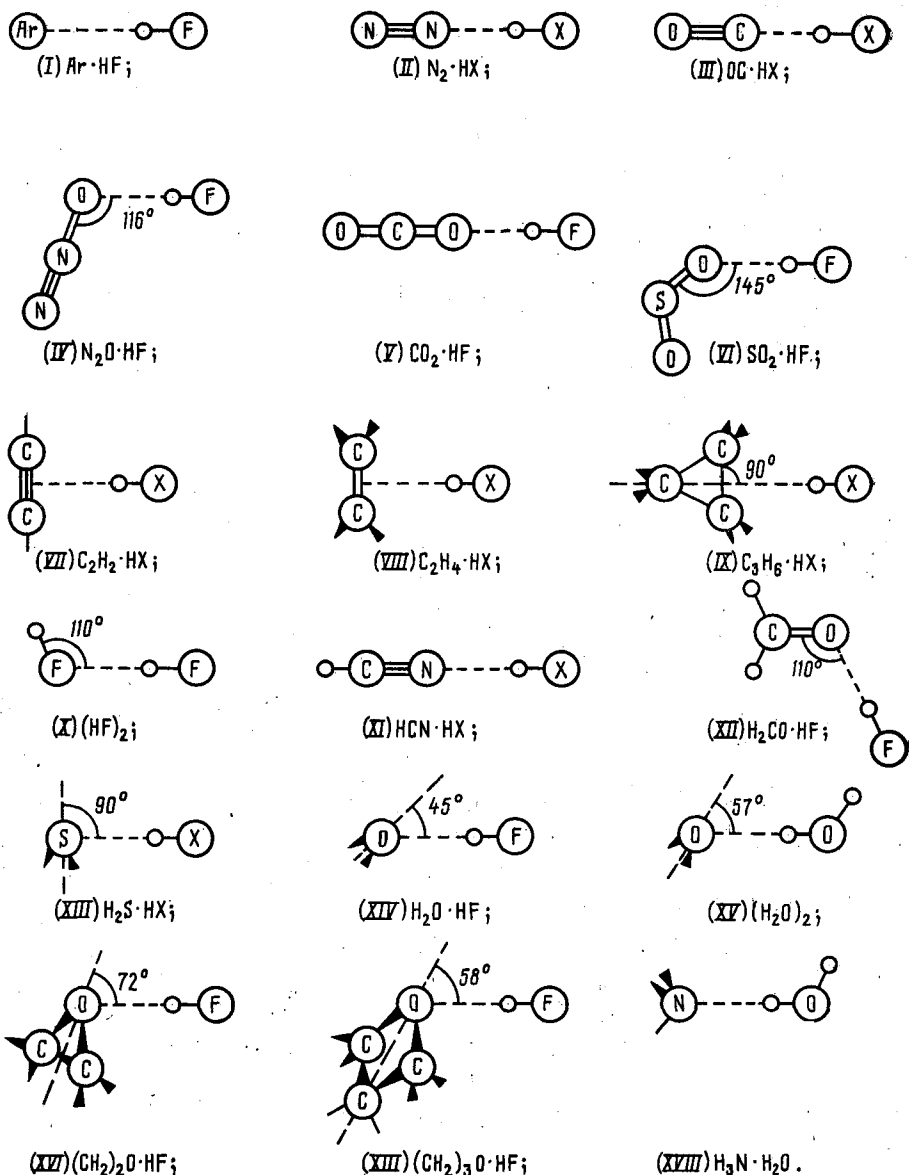


Рис. 6. Конфигурация ряда газообразных Н-комплексов $\text{AH} \cdots \text{B}$, установленная по вращательным спектрам [73—75]; межатомные расстояния $\text{A} \cdots \text{B}$ и другие параметры см. в табл. 4

лишь предполагали на основании кристаллографических данных. Небольшие отклонения от линейности, получаемые в неэмпирических расчетах простейших Н-комплексов [77], сравнимы с неточностью измерений ($5\text{--}10^\circ$ [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 $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ упругость изгиба угла $\text{H} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$ в 3—4 раза меньше, чем угла $\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ [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 отли-

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)

| В | $R_{FB}, \text{\AA}^a$ | $R_{HB}, \text{\AA}$ | $\mu_a, \text{Д}$ | $\Delta\mu, \text{Д}$ | $k_\sigma, \text{Н м}^{-1}$ |
|--|------------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 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) ₃ CCN | 2,725 | 1,80 | — | — | — |
| NH ₃ | — | 1,786 | — | 1,36 | — |
| C ₂ H ₂ | 3,075 ^в | 2,15 | 2,36816 | 0,656 | — |
| C ₂ H ₄ | 3,141 ^в | 2,21 | 2,3846 | 0,676 | — |
| C ₃ H ₆ ^г | 3,021 ^в | 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 ₃) ₂ O | 2,586 | 1,66 | — | — | — |

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

чатся 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 (ν_b). Их прямо еще не наблюдали в спектре, а вычисляют косвенно по температурным изменениям спектров, либо по амплитудам углов. В случае легчайших гидридов величины ν_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 Н-комплекс $\text{HSCN}\cdot\text{OH}_2$ признается определенно плоским [76]. Водородная связь АН 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 $\text{C}=\text{C}$ (рис. 6, (IX)). Изoeлектронный с $\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ димер $\text{CO}_2\cdot\text{HF}$ не изогнут как первый, а против «правил» линейен (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 $\text{C}\dots\text{N}$ [74], а не изомерный линейный комплекс $\text{OCO}\dots\text{HCN}$ с Н-связью (энергетически менее выгодный, но также наблюдаемый позднее). Аналогично построен и симметричный комплекс с водой, $\text{O}_2\text{C}\cdot\text{OH}_2$, причем данная межмолекулярная связь $\text{C}\dots\text{O}$ в чем-то подобна двойной связи (внутреннее вращение H_2O очень заторможено) [76]. С другой стороны, для более сильных («обычных») Н-связей «правила», видимо, справедливы.

Строение димеров $(\text{AH})_2$. Само наличие вращательного спектра поглощения исключает бездипольные циклические гомодимеры, и действительно, все исследованные $(\text{AH})_2$ открыты, имеют единственную Н-связь $\text{AH}\dots\text{AH}$ (рис. 6, (X), (XV)). Показано, в частности, что цикл $(\text{HF})_2$ — это неустойчивое состояние, седловая точка потенциала [76, 77]. Первоначальное предположение о цикличности 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 Н-комплексов (см. [73, 74, 76] и др.).

Таким образом, длительная дискуссия закончена в пользу открытых димеров; четырехчленные циклы $(\text{AH})_2$ 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 ассоциаты этих молекул, напротив, неполярны и по всей вероятности имеют циклическое строение [73].

Природа водородной связи. Данные о геометрии Н-комплексов интерпретировали с разных позиций. По мнению Дике конфигурация Н-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 Н-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 перекрытие 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 протофильностью нитрильной группы, но в длинах более разнообразных Н-связей $\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ такой регулярности нет (табл. 4). Слабая связь с CO_2 короче более сильных Н-связей с π -электронодоторами и с циклопропаном; расстояния $\text{H} \cdots \text{B}$ 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 $\text{O} \cdots \text{O}$ 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 наблюдается 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 $\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{CF}_3$.

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

Энергия и упругость Н-связи. Впервые для водородной связи определены (пока немногочисленные) значения $D_0(D_{\text{e}})$ — 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_{e} [74]. Получен уже широкий набор «вращательных» k_{e} (пример дан в табл. 4), которые, видимо, надежнее прежних единичных определений («колебательных») k_{e} из частот трудно наблюдаемых полос ν_{e} в дальней ИК-области спектра. Спектроскопия в дальней ИК-области также успешно развивается (см. например, обзор⁵), а с появлением

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

Энергии диссоциации водородной связи из спектров высокого разрешения

| Н-комплекс | Энергия диссоциации ^a , ккал/моль | | Спектр | Ссылки |
|-----------------------|--|-----------|--------|--------|
| | D_0 | 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] |
| CH ₃ CN·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_0 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_0 показывает, что существует взаимная пропорциональность величин k_0 в соответствующих рядах комплексов АН·В (рис. 7), подобная такой же пропорциональности энтальпий Н-связей [94]. Следуя [94] можно выразить эту взаимную независимость протонодонорной (P) и электронодонорной (E) функций в Н-связи любых двух партнеров, (АН)₁ и В₂, в виде произведения: $(k_0)_{ij} = k_{11} P_i E_j$, где k_{11} — нормировка по стандартному Н-комплексу с $P_1 = E_1 = 1$. Ключевой вопрос такого распространения правила

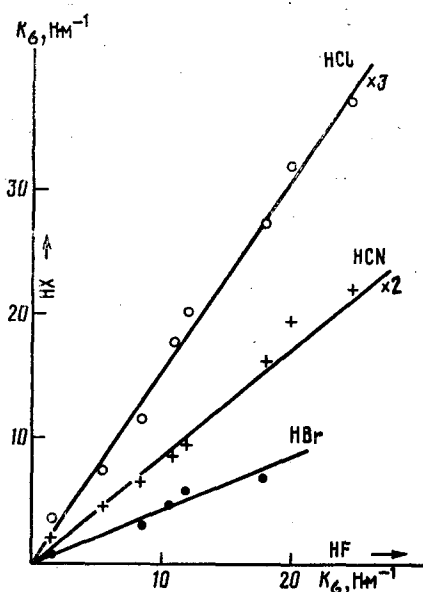


Рис. 7. Соотношение между силовыми постоянными Н-связей разных протонодоноров НХ с одинаковыми протонофилами В в газе; построено по данным [75]

произведения [94] на k_0 заключается в том, совпадут ли две P -, E -шкалы (построенная по ΔH в жидкой фазе [94] и новая — по k_0 свободных Н-комплексов). Например, судя по k_0 (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 устанавлива-

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 . Одинаковое 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 e (подробнее см. [74]). Сказанное не позволяет ждать многого 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]. Неполарные циклы (АН) 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 $\text{АН} \cdot \text{В}$ 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 $\text{АН} \cdot \text{В}$ близка к своему пределу, растворение или конденсация ведет к качественным изменениям, вызывая превращение молекулярного комплекса $\text{АН} \cdot \text{В}$ в «сопряженный» комплекс $\text{А} \cdot \text{Н}^+ \cdot \text{В}$ 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 упрочению Н-связи [94—96]. Согласно этим данным перенос газообразного ассоциата в конденсированную фазу: 1) понижает частоту валентных колебаний ν_s (табл. 6), 2) повышает частоту деформационных колебаний ν_b , 3) увеличивает молярную интенсивность колебаний ν_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 ν_s (табл. 6), одновременно смещает полосу ν_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 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH} \cdot \text{NH}_3$ в дихлорэтано интенсивность ν_s возрастает на $10^3 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ [95]; это соответствует

Смещение, $\Delta\nu = \nu_0^0 - \nu$, полос ν_s ряда Н-комплексов в газе и в жидкости (раствор в CCl_4 и в жидком основании В) по данным [80, 95, 98—102]

| Комплекс АН·В ^а | $\Delta\nu$, см ⁻¹ | | | Комплекс АН·В ^а | $\Delta\nu$, см ⁻¹ | | |
|--|--------------------------------|---------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------|------|
| | газ | CCl_4 | В | | газ | CCl_4 | В |
| $\text{CH}_3\text{OH}\cdot$ | | (3682) ^б | | $(\text{CF}_3)_3\text{COH}\cdot$ | | (3630) | |
| Димер | 90 | 154 | 200 ^в | Нитрил | 275 | 390 | 480 |
| Полимер | 300 | 342 | 340 | Вода | 280 | 372 | — |
| Нитрил | 58 | 107 | 141 | Оксиран | 355 | 440 | — |
| Эфир | 123 | 184 | 175 | м-Эфир | 440 | 565 | — |
| Ацетон | 90 | 156 | 166 | ДМСО | 610 | 820 | 1010 |
| Пиридин | 210 | 320 | 425 | Пиридин | 900 | 1150 | 1450 |
| Аммиак | 177 | 310 | 375 ^г | Аммиак | 750 | — | — |
| ТЭА | 370 | 460 | 438 | $\text{CF}_3\text{COOH}\cdot$ | | (3589) | |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot$ | | (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 | м-Эфир | 500 | — | 740 |
| Аммиак | 310 | 540 | — | Эфир | 575 | 740 | 750 |
| $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}\cdot$ | | (3646) | | HCl· | | (2886) | |
| Нитрил | 148 | 250 | 326 | Нитрил | 155 | 275 | 335 |
| Вода | 150 | 260 | — | м-Эфир | 316 | 486 | — |
| Оксиран | 235 | 320 | — | | | | |
| Аммиак | 500 | 760 | 970 ^г | | | | |

^а Названия оснований В сокращены: нитрил — ацетонитрил; эфир и м-эфир — диэтиловый и диметиловый эфиры; ТЭА — триэтиламин;

^б в скобках даны частоты ν_0^0 свободных АН в газе; ^в в хлороформе; ^г в дихлорэтано.

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

Более всего изучено понижение в растворе частоты ν_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 сольватации зависит не столько от полярности среды, сколько от полярности самого ассоциата и размеров молекул-партнеров [95]. Сольватационные смещения $\delta\nu_s = \nu_s$ (газ) — ν_s (раствор) в высокополярных растворителях (ацетонитрил, ДМСО) лишь на $\sim 70\%$ превышают $\delta\nu_s$ 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 $(\text{RCOOH})_2$, $(\text{RON})_4$ и $(\text{HF})_6$ [95]. Смещение их полос ν_s в растворе составляет лишь 10—15% от сдвига $\Delta\nu^0$ в газе, причем спектры $(\text{RCOOH})_2$ остаются близкими к газовым спектрам не только в растворах, но и в кристаллах [103—105]. Удивительнее, что полосы ν_s газообразных циклических образований $(\text{CH}_3\text{OH})_4$ и $(\text{HF})_6$ 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 $(\text{АН}\dots)_n$, 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 $(\text{АН}\dots)_n$ имеет место при кардинальном увеличении диэлектрической постоянной среды ϵ от 1 в газе до 85 в жидком HF. Следовательно, ϵ не влияет на

Н-связь и корреляции ее прочности с ϵ малозначимы. Подобная нечувствительность к окружению свойственна и бездипольному центросимметричному иону (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 (ClHCl)⁻, напротив, чувствителен к окружению [109].

В противоположность бездипольным (АН)_n сильнее всего взаимодействуют с растворителем высокополярные димеры АН·В малых молекул (NH₃, CH₃CN, HF, CH₃OH). 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 Н-комплекса апротонным растворителем может превосходить первичный эффект образования Н-связи. Очевидно, представления о независимом от окружения Н-комплексе, о локальной Н-овязи А—Н...В являются в этих случаях весьма приблизительными.

Сольватация тем сильнее, чем полярнее молекулы-партнеры комплекса и чем они меньше по размеру [95]. Так, у комплексов NH₃ и N(C₂H₅)₃ с метанолом (табл. 6) смещение $\Delta\nu$ увеличивается в растворе CCl₄ 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 Н-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 CCl₄ они в этом отношении сравниваются (см. $\Delta\nu$ в табл. 6), а в более полярной среде следует ожидать обращения относительной силы указанных соединений.

Окружение Н-связи себе подобными усиливает ее еще вдвое по сравнению с тем, что дает максимальная сольватация полярного димера А—Н...В апротонным растворителем. Переход от свободного димера А—Н...АН к полимеру (АН...)_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 энтальпия Н-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 АН, отдающая свой протон для образования Н-связи, сильнее притягивает соседний протон, а принимая соседний, легче отдает собственный. Таким образом, перенос заряда (поляризация) в одиночной Н-связи АН...А—Н частично распространяется на образующуюся последовательность (А—Н...)_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 Н-связей) невозможно объяснить суммой парных взаимодействий, а расчет тройных взаимодействий позволяет воспроизвести эффект [77]. Именно кооперативный эффект делает цепи чередующихся Н-связей столь распространенным структурным элементом ассоциированных жидкостей и кристаллов, в частности, спиртов и углеводов [83, 111].

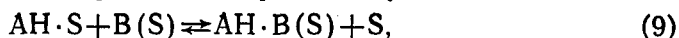
Контраст сольватации полярных и неполярных Н-комплексов указывает на дополнительную электростатическую поляризацию диполярного Н-комплекса его окружением. Она напоминает «эффект реактивного поля» в модели Онзагера, но, вероятно, только внешне. Существенное значение имеет взаимодействие лишь с ближайшей 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 $(\text{CF}_3)_2\text{COH}\cdot\text{NC}_2\text{H}_5$ в газе характеризуются сдвигами $\Delta\nu_s=90$ и 900 см^{-1} соответственно, которые в растворах увеличиваются до $150\text{—}200$ и $1200\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ (табл. 6). Вероятно, дальнейшее увеличение «поляризации» $\text{AH}\cdot\text{B}$ 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 $\bar{\text{A}}\|\text{HB}^+$. При этом величины ΔH растут также монотонно [112], но изменения спектра немонотонны, а напротив, резко меняют знак в гипотетической точке «квазисимметричной» Н-связи $\text{A}\dots\text{H}\dots\text{B}$ [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 полудейтерированного комплекса $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{DCN}$ [114]. Можно полагать, что свободные ассоциаты существуют только в виде молекулярных комплексов $\text{AH}\cdot\text{B}$, а ионные пары не существуют в свободном виде, стабилизируются только благодаря межмолекулярному взаимодействию с окружением. При этом каждой кислоте AH , 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 энергиях Н-связей не менее 15 ккал/моль (оценка произведена по спектральным данным [96]). Энергии Н-связей органических ОН-кислот также могут достигать $11\text{—}15\text{ ккал/моль}$, прежде чем протонируется основание. Порог же переноса протона HCl , HBr и CH -кислот не превышает $5\text{—}7\text{ ккал/моль}$, молекулярные комплексы с большей энергией связи для них неизвестны.

Обратимся к энергиям сольватации Н-связей. Известно, что энтальпии димеризации карбоновых кислот существенно уменьшаются в растворе [83], но этот факт нельзя обобщать, нельзя распространять вывод на полярные комплексы $\text{AH}\cdot\text{B}$; 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 $\text{AH}+\text{B}\rightleftharpoons\text{AH}\cdot\text{B}$ 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 AH —это замена слабой Н-связи (Н-взаимодействия) с растворителем более сильной связью с B . 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

Энтальпии димеризации и сольватации трифторуксусной кислоты
в разных средах, ккал/моль

| Среда | Димеризация | | Сольватация мономера | |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|
| | Измерено [117] | Рассчитано по (10) | Измерено [117] | Рассчитано по (10) ^а |
| Газ | — | (7,0) ^б | — | — |
| 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) ^в | 2,94 | 5,2 (6) | 4,06 |
| 1,2-Дихлорэтан | 3,5 (4) | 3,10 | 5,3 (6) | 3,90 |

^а Только Н-взаимодействие; ^б принятая величина; ^в оценка по аналогии [117].

в энтальпию 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 (ν_s смещается на 110 см^{-1}).

Таким образом, уменьшение ΔH в растворе, согласно модели, связано с тем, что комплексообразование АН·В неизбежно разрушает Н-взаимодействие АН·S. Величина последнего, согласно [94], пропорциональна произведению двух независимых параметров — протонодонорности кислоты $\text{АН}(P_i)$ 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 энтальпию реакции (9). Наряду с уравнением (10) силу Н-взаимодействия АН·S можно определить по увеличению в растворе интенсивности ИК-полосы ν_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 АН·В в результате поляризующего воздействия окружения можно оценить лишь по частотам ν_s . Распространение на сольватационные смещения корреляций [97] (что предполагает их справедливость также и в газовой фазе) приводит к выражению

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

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 трифторуксусной кислоты в растворах совпадают с измеренными величинами (табл. 7), т. е. Н-взаимодействие оказывается главной составляющей сольватации мономера кислоты, а ван-дер-ваальсово 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 уравне-

нию (11), по экспериментальным частотам табл. 6. Для трех типичных димеров, а именно неполярного $(\text{RCOOH})_2$ 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 свыше 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 учесть 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^- , N^- , 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 ферментам) [120, 121]. Наконец, проведено экспериментальное и теоретическое исследование проблемы газовой фазной Н-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 газовой фазы ионов, и сделан вывод о предпочтительности координации «легкой» воды как с катионами, так и с ани-

нами [124]. В [125] представлены данные о кислотности ряда катион-радикалов в газовой фазе и в ДМСО, обсуждено влияние сольватации на величины pK_{HA}^+ . 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 (кластеры), 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 Т-образного комплекса $HCN \cdot CO_2$ со связью $N \dots C$ наблюдается менее устойчивый линейный комплекс $NCH \dots OCO$ (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, поперечную и продольную; первое упрочняет, а второе разрыхляет Н-связь (как при возбуждении колебаний ν_b и ν_s). С усилением Н-связи первый вклад, который симбатен «гибкости» Н-связи уменьшается, а второй, который симбатен ангармоничности ν_s , наоборот, увеличивается. Поэтому суммарный изотопический эффект может менять знак: дейтериевая связь сильнее протиевой 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 ν_b она в принципе может быть применима и к циклическим бездипольным (и потому лишенным вращательного спектра) ассоциатам — димерам и мультимерам $(AH)_n$.

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. Одинокоев С. Е. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
17. Streitwieser A., Iuaristi E., Nebenzahl L. L. // Comprehensive Carbanion Chemistry. N. Y.: Elsevier, 1980. Ch. 7.
18. Реутов 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., Drucer G. E., Andersen N. H. // Ibid. 1986. V. 108. P. 7310.
22. Лебедева Т. И., Петров Э. С., Терехова М. И., Шатеништейн А. И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 357.
23. Петров Э. С., Терехова М. И., Шатеништейн А. И. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1118.
24. Лебедева Т. И., Петров Э. С., Шатеништейн А. И. // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 905.

25. Антипин И. С., Ведерников А. Н., Коновалов А. И.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. С. 139.
26. Антипин И. С., Ведерников 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., Liebman 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. Коппель 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., Mò O., Pezez P., Yáñez 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. Zeegers-Huyskens 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., Soluja 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. Bromilov 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-Клеллан 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. P. 85.
90. Wofford B. A., Eliades M. E., Lieb S. G., Bevan J. W. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 5674.
91. Legon A. C., Millen D. J., North H. M. // Ibid. 1987. V. 86. P. 2530.
92. Legon A. C., Millen D. J., North H. M. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 135. P. 303.
93. Pine A. S., Howard B. J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 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. P. 371.
99. Reese I. H., Werner R. L. // Spectrochim. Acta. 1968. V. 24A. P. 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. Bratoz S., Hadzi D., Sheppard N. // Spectrochim. Acta. 1956. V. 8. P. 249.
104. Haurie M., Novak A. // J. chim. phys. et phys. chim. biol. 1965. V. 62. P. 137.
105. Машковский А. А., Якина В. А., Глазунов В. П., Одинокоев С. Е. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. С. 724.
106. Finch J. N., Lippincott E. R. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 894.
107. Spinner E. // Austr. J. Chem. 1977. V. 30. P. 1167.
108. Chunnillall C. J., Scherman W. F. // J. Mol. Struct. 1982. V. 80. P. 121.
109. Evans J. C., Lo G. Y.-S. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 11.
110. Frank H. S., Wen W. Y. // Discuss. Faraday Soc. 1957. V. 24. P. 133.
111. Jeffrey G. A., Takagi S. // Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 264.
112. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1568.
113. Odinkov S. E., Mashkovsky A. A., Glazunov V. P., Iogansen A. V. et al. // Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. P. 1355.
114. Jones W. J., Seel R. M., Sheppard N. // Ibid. 1969. V. 25A. P. 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. P. 2039.
118. Meot-Ner M. (Mautner) // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3854.
119. Meot-Ner M. (Mautner) // Ibid. 1988. V. 110. P. 3858.
120. Meot-Ner M. (Mautner) // Ibid. 1988. V. 110. P. 3071.
121. Meot-Ner M. (Mautner) // Ibid. 1988. V. 110. P. 3075.
122. Meot-Ner M. (Mautner), Kafafi Sh. // Ibid. V. 110. P. 6297.
123. Brauman J. I., Hau Ch.-Ch. // Ibid. V. 110. P. 5611.
124. Larson J. W., McMahon T. B. // Ibid. V. 110. P. 1087.
125. Bordwell F. G., Cheng J. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 1792.
126. Jorgensen W., Briggs M. // Ibid. 1989. V. 111. P. 4190.
127. Ruoff R. S., Emilsson T., Chuang C. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 4069; 1988. V. 89. P. 138.
128. Klots T. D., Ryoff R. S., Gutowsky H. S. // Ibid. 1989. V. 90. P. 4216.
129. Legon A. C., Millen D. J. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. P. 484.
130. Busarow K. L., Cohen R. C., Blake A. G. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 3937; 1988. V. 89. P. 1268.

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