

Влияние полярности среды на электронную структуру и энергетику молекул в растворах

И.П.Гольдштейн, Э.С.Петров

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10, факс (095)975 – 2450

Обобщены данные последних лет по влиянию полярности среды на состояние в растворах молекул соединений с различным типом химических связей. Рассмотрены изменения электронной структуры и энергетики молекул, их проявление в физико-химических свойствах и роль в ряде жидкофазных процессов (таутомерных и конформационных превращений, нуклеофильного замещения, переноса протона). Особое внимание уделено современным представлениям о предпочтительной стабилизации молекулярных и ионных форм солей и комплексов с межмолекулярной водородной связью в средах различной полярности.

Библиография – 98 ссылок.

Оглавление

I. Введение	667
II. Теоретические подходы к проблеме	668
III. Изменение электронной структуры, энергетики и физико-химических свойств молекул под воздействием полярной среды	669
IV. Молекулярные и ионные формы Н-комплексов в средах с различной диэлектрической проницаемостью	674
V. Электронная структура солей в средах различной полярности	676
VI. Заключение	678

I. Введение

Проблема влияния среды на состояние и свойства веществ в растворах, возникшая еще в конце прошлого столетия, до сих пор вызывает интерес исследователей. Это обусловлено тем, что свойства растворителя играют значительную, а зачастую и определяющую роль в термодинамике и кинетике многих важных жидкофазных процессов. Различные аспекты влияния сольватации на энергетику и динамику этих процессов, роль структурных изменений растворителя, влияние последнего на кинетику реакций и физико-химические характеристики растворенных веществ рассмотрены в ряде обзоров и монографий.^{1–13} Однако в этой обобщающей литературе, как и во многих оригинальных работах, на наш взгляд, не уделяется должного внимания воздействию сольватации на электронную и пространственную структуру молекул растворенных веществ. Между тем исследования последних лет показали, что переход молекул вещества из газовой фазы в достаточно сильно сольватирующую среду может сопровождаться значительными изменениями их строения. Причиной этих изменений может быть как электронодонорно-акцепторное (ЭДА) взаимодействие молекул

растворителя и растворенного вещества (специфическая сольватация), так и поляризующий эффект среды (неспецифическая сольватация).

Экспериментальные и расчетные результаты свидетельствуют о том, что роль неспецифической сольватации в изменении структуры молекул в растворах может оказаться не менее существенной, чем роль специфического взаимодействия. Так, в высокополярном растворителе может происходить значительное разделение зарядов в легкополяризуемых молекулах вплоть до перехода их в ионное состояние. Более того, воздействию полярной среды подвержена электронная структура и молекулярных комплексов, образующихся при ЭДА-взаимодействии. Как показано в ряде работ,^{14–21} с ростом диэлектрической проницаемости (ϵ) среды в таких комплексах повышается степень межмолекулярного переноса заряда, что может привести к образованию ионных форм в специфически сольватирующих средах с высоким значением ϵ . Не исключено, что с поляризующим эффектом растворителя могут быть связаны значительные изменения относительной кислотности и основности соединений, скоростей реакций переноса заряда (электрона или протона), смещение таутомерных равновесий и др.

В настоящем обзоре мы преследовали цель выявить общий характер изменений в электронной и пространственной структуре молекул под влиянием полярной среды и показать, как они отражаются на их физико-химических свойствах (дипольных моментах, спектральных характеристиках), энергетике сольватации, ионизации молекул в растворах и на процессах, протекающих с их участием.

И.П.Гольдштейн. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории комплексного катализа НИФХИ. Область научных интересов: межмолекулярные взаимодействия. Телефон 227–0014, доб. 23 – 19.

Э.С.Петров. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Исследования в области комплексного катализа.

Дата поступления 18 января 1993 г.

II. Теоретические подходы к проблеме

Бурное развитие теоретических методов исследования эффектов сольватации в последние два десятилетия^{1–4} значительно расширило существующие представления о характере изменений, происходящих в системах при введении вещества в растворитель. Однако даже в современных теоретических исследованиях^{1,2} уделяется недостаточное внимание поляризующему воздействию среды на электронную структуру молекул и молекулярных комплексов в растворе. В используемых для изучения процессов сольватации вычислительных методах можно выделить три существенно разных подхода: статистические расчеты с применением методов Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД), квантовохимические расчеты с представлением сольватируемой молекулы и нескольких молекул растворителя из ее ближайшего окружения как единой «супермолекулы» и, наконец, расчеты в континуальном приближении, где молекула растворенного вещества представляется погруженной в непрерывную среду с определенной величиной ϵ . При этом в методах МК и МД, обычно рассматривающих сольватируемую молекулу как геометрически жесткую с неизменяющейся электронной структурой, игнорируется поляризующий эффект среды, а при супермолекулярном подходе не принимается во внимание воздействие всего объема полярного растворителя на межмолекулярный перенос заряда.

Описание теоретических методов оценки сольватационных эффектов и сопоставление их возможностей применительно к различным аспектам проблемы сольватации дано Симкиным и Шейхетом в недавно вышедшей монографии² и более ранних обзорах.^{3,4} Как отмечают авторы,⁴ нельзя считать тот или иной метод «хорошим» или «плохим», важно, чтобы он был адекватен решаемой задаче.

Если анализ структуры растворителя и подвижности его молекул в сольватной оболочке может быть осуществлен лишь с применением методов МК и МД, а супермолекулярный подход наиболее применим для изучения специфической сольватации, то при отсутствии последней для изучения влияния полярности среды на электронную структуру молекул растворенного вещества лучше использовать квантовохимические расчеты, учитывающие эффект среды в континуальном приближении.

Для расчета распределения электронной плотности и энергии молекулы, погруженной в диэлектрический континуум, используют уравнение Шредингера в том или ином приближении, представляя гамильтониан молекулы, помещенной в среду, в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}, \quad (1)$$

где $\hat{H}_0$ – гамильтониан молекулы в вакууме, $\hat{U}$ – оператор, описывающий взаимодействие молекулы с окружающей средой.

Уравнение (1) лежит в основе целого ряда методов расчета. Описание этих методов можно найти в обзорной литературе^{2–4, 22–24} и в оригинальных работах.^{25–46} Здесь же мы укажем лишь на необходимые для дальнейшего обсуждения принципиальные различия этих методов в способах построения оператора $\hat{U}$. Последние обычно опираются на классические теории Борна, Онзагера, Кирквуда электростатического взаимодействия заряженных или полярных частиц со средой. При этом наиболее широко используются выражения Борна (2) (E_B) и Онзагера ($E_{\text{Онз}}$) (3)

$$E_B = \frac{(\epsilon - 1)}{2\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2)$$

где q_i , q_j и r_{ij} – соответственно заряды взаимодействующих частиц и расстояние между ними,

$$E_{\text{Онз}} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \frac{\mu^2}{a^3}, \quad (3)$$

где μ – дипольный момент молекулы растворенного вещества, a – радиус полости, которую она «вырезает» в растворителе.

Уравнение (2), полученное Борном для расчета энергии взаимодействия ионов в растворе, нашло оригинальное применение в модели сольватонов Клопмана,²⁵ послужившей толчком для развития квантовохимических методов расчета с учетом влияния среды. В указанной модели каждый атом A помещенной в среду молекулы сопряжен с сольватоном C , находящимся на расстоянии r_{AC} и имеющим заряд q_C , равный заряду атома A (Z_A) и противоположный ему по знаку. Предполагается, что сольватоны не взаимодействуют между собой, а энергия взаимодействия между атомом A и сольватоном описывается уравнением (2), которое принимает вид

$$E = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon} \frac{q_C Z_A}{r_{AC}} \quad (4)$$

Оператор $\hat{U}$ в этом случае имеет вид

$$\hat{U} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon} \left[\sum_{C=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{q_C}{r_{Ci}} - \sum_{C=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{q_C Z_A}{r_{AC}} \right], \quad (5)$$

где N и M – соответственно число атомов и электронов в молекуле. Различные модификации модели сольватонов предложены в работах,^{26–29} близкие идеи заложены в основу моделей возмущения молекулы точечными диполями³⁶ и «виртуальными зарядами».^{37–39}

Принципиально иной подход к построению оператора $\hat{U}$ использован в работах Тапия и сотр.,^{38–42} где по аналогии с идеей реактивного поля Онзагера развита теория самосогласованного реактивного поля (ССРП). Здесь учитывается не только влияние полярной среды на помещенную в нее молекулу, приводящее к перераспределению зарядов в ней и, следовательно, к изменению дипольного момента, но и поляризующее воздействие этого диполя на окружающую среду, создающее в ней так называемое «реактивное» поле Онзагера (R). Квантохимическим аналогом классической энергии электростатического взаимодействия ($E = -\mu R$) в модели ССРП является оператор $\hat{U}$, имеющий вид

$$\hat{U} = -\hat{\mu}g < \Psi | \hat{\mu} | \Psi >, \quad (6)$$

где $\hat{\mu}$ – оператор вектора дипольного момента, Ψ – волновая функция молекулы в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , g – тензор, определяющий восприимчивость реактивного поля, который по аналогии с уравнением (3) представляется как

$$g = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \frac{2}{a^3} \quad (7)$$

При этом предполагается, что молекула помещена в сферическую полость радиусом a , внутри которой ϵ равна 1.

Выбор полости в форме сферы существенно ограничивает применимость модели ССРП к молекулам с асимметричной структурой. В этой связи предлагается улучшенная модель Онзагера, в которой полость, «вырезаемая» молекулой в окружающем ее непрерывном диэлектрике, повторяет форму последней.^{30, 43–46} Помещенная в полость молекула рассматривается как система зарядов, определяемых распределением электронной плотности $\rho(x)$, которые индуцируют на граничной поверхности полости S заряды $\sigma(S)$, создающие реактивное поле.^{44–46} Оператор возмущения записывается при этом как

$$\hat{U} = \sum_i q_i \int \frac{\sigma(S)}{r_i - S} dS, \quad (8)$$

где q_i и r_i – соответственно заряд и положение i -й частицы. Плотность поверхностных зарядов $\sigma(S)$ определяется поляризацией внутренней (P_+) и внешней (P_-) граничной поверхностей полости.

Таблица 1. Квантовохимические расчеты изменений полной (ΔE) и свободной (ΔF) энергий (кДж/моль) и дипольные моменты (μ , Д) молекул при переходе из вакуума ($\epsilon = 1$, μ_1) в среду с $\epsilon = 80$ (μ_{80})⁴⁵

Соединение	Расчетный параметр	Метод ССРП			Метод ВЗ ^a	
		CNDO/2	INDO	STO-3G	4-31G	CNDO/2
H ₂ O	– ΔE	34.0	39.4	—	42.8	366.0
	– ΔF	16.5	19.4	—	21.4	105.2
	μ_1	2.1	2.14	—	2.69	2.10
	μ_{80}	2.19	2.24	—	2.86	3.07
H ₂ CO	– ΔE	30.3	28.6	51.5	36.4	565.5
	– ΔF	14.2	8.8	22.4	21.2	123.2
	μ_1	1.95	2.15	1.52	3.06	1.95
	μ_{80}	2.24	2.46	2.09	3.48	4.95
H ₂ NCHO	– ΔE	72.2	74.6	—	70.7	911.0
	– ΔF	33.3	29.3	—	33.0	257.7
	μ_1	3.68	3.90	—	—	3.68
	μ_{80}	4.30	4.57	—	—	7.26
H ₃ N ⁺ CH ₂ COO [–]	– ΔE	540.1	535.9	—	—	2745.8
	– ΔF	254.3	244.0	245.5	233.4	939.1
	μ_1	13.16	12.82	11.97	13.13	13.16
	μ_{80}	14.68	14.58	13.72	15.48	17.94

^a Метод «виртуальных зарядов»

$$\sigma(S) = P_+ \mathbf{n} + P_- \mathbf{n}, \quad (9)$$

где $\mathbf{n}$ – единичный вектор, перпендикулярный к граничной поверхности в точке S . Вектор поляризации связан с ϵ среды соотношением Максвелла

$$P = \frac{1}{4\pi}(\epsilon - 1)E. \quad (10)$$

Электрическое поле E обусловлено электростатическим потенциалом Φ , создаваемым распределениями $\rho(x)$ и $\sigma(S)$

$$\Phi(r) = \int \frac{\rho(x)}{r-x} dx + \int \frac{\sigma(S)}{r-S} dS. \quad (11)$$

Таким образом в модели ССРП, предложенной Миертушем³⁰ и получившей дальнейшее развитие в работах Хочи^{44–46} и Базилевского,⁴⁷ реактивное поле создается зарядами, индуцированными молекулой в окружающем диэлектрике, а ее взаимодействие с последним описывается взаимодействием с этими зарядами. Такой подход сближает модель ССРП с описанной выше моделью сольватонов или виртуальных зарядов.

Соотношения (1)–(11) показывают, что гамильтониан (1), в котором оператор возмущения учитывает электростатическое взаимодействие со средой, позволяет решать уравнение Шредингера, задаваясь произвольной величиной ϵ . Это дает возможность использовать квантовохимические расчеты для определения электронной структуры, геометрии молекул и их физико-химических параметров в зависимости от ϵ среды. Такие расчеты, как и в случае изолированных молекул, проводят в рамках неэмпирических^{30–35} или полуэмпирических расчетов.^{27–29, 45–49} Хотя результаты расчетов весьма чувствительны к выбору метода приближенного решения уравнения Шредингера и модели учета эффекта среды, тем не менее они обычно правильно отражают общую тенденцию изменений в электронной структуре, свойствах и энергетике молекул под воздействием полярной среды и, как будет показано ниже, достаточно хорошо согласуются с экспериментом. О приемлемом согласии между результатами расчета, получаемыми разными методами, свидетельствуют данные табл. 1, где сопоставлены изменения величин полной энергии (ΔE) и свободной энергии Гельмгольца (ΔF) ряда молекул при переходе из вакуума или газовой фазы в среду с $\epsilon = 80$.

Разность полных энергий молекулы, рассчитанных в среде с данной ϵ (E) и в вакууме (E_0), может служить мерой

энергетической стабилизации молекулы полярной средой за счет электростатического взаимодействия.

III. Изменение электронной структуры, энергетики и физико-химических свойств молекул под воздействием полярной среды

Квантовохимические расчеты с последующим анализом орбитальных заселенностей по Малликену показывают, что при переходе из газовой фазы ($\epsilon = 1$) в раствор ($\epsilon > 1$) практически на всех атомах любой молекулы заряды изменяются в тем большей степени, чем выше ϵ среды. Наиболее существенны эти изменения для легко поляризуемых связей. Так, на примере связи C=O в некоторых карбонилсодержащих соединениях (табл. 2) было установлено, что при изменении ϵ от 1 до 80 электронная плотность существенно возрастает на атомах O и снижается на атомах C. При этом, в частности, поляризация связи C=O диметилформамида сопровождается уменьшением ее заселенности, тогда как заселенность соседней связи C–N увеличивается, вследствие чего изменяются длины этих связей^{50, 51} и значительно повышается дипольный момент молекулы. В N-нитрозодиметиламинe изменения электронной плотности на атомах O, N¹, N² приводят к уменьшению заселенности связи N¹=O и повышению заселенности связи N¹–N² с ростом ϵ среды. Аналогичные данные получены для бензофенона, на примере которого видно, что по мере роста ϵ среды усиливается растяжение связи C=O и одновременно укорачиваются связи C–C между углеродными атомами карбонильной группы и фенильных колец (табл. 3). Таким образом, поляризующий эффект окружающей среды, приводя к перераспределению зарядов в молекуле, изменяет ее геометрию.

Изменение зарядов на атомах молекул с ростом ϵ среды отражается и на параметрах экранирования ядер (σ), коррелирующих с химическими сдвигами (δ) в спектрах ЯМР. Так, например, уменьшение электронной плотности (Δq) на атомах углерода C¹, C³, C⁴ кротонового альдегида (см. табл. 2) при увеличении ϵ среды от 1 до 80 приводит к дезэкранированию ($\Delta\sigma$) ядер этих атомов, что согласуется со смещением соответствующих сигналов ЯМР ¹³C ($\Delta\delta$) в слабые поля при переходе от пентана ($\epsilon = 1.8$) к ДМСО ($\epsilon = 49.6$), а увеличению отрицательного заряда на атоме C² соответствует сдвиг сигнала ЯМР ¹³C в сильное поле.⁴⁶

Таблица 2. Заряды на атомах (q), заселенности связей (P) и дипольные моменты (μ , Д) молекул в средах с различной ϵ

1. $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ (INDO – сольватоны ⁴⁸)					3. $\text{H}_3\text{C}^4-\text{C}^3\text{H}=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^1=\text{O}$ (INDO – ССРП ⁴⁶)			
Параметр	$\epsilon=1$	$\epsilon=4$	$\epsilon=20$	$\epsilon=80$	Параметр	$\epsilon=1$	$\epsilon=2$	$\epsilon=80$
$q(\text{O})$	–0.408	–0.425	–0.441	–0.446	$q(\text{O})$	–0.2950	–0.3226	–0.3606
$q(\text{C})$	+0.504	+0.521	+0.536	+0.550	$q(\text{C}^1)$	+0.3159	+0.3324	+0.3557
$q(\text{N})$	–0.260	–0.270	–0.280	–0.283	$q(\text{C}^2)$	–0.0921	–0.0963	–0.1021
μ	3.90	4.02	4.12	4.15	$q(\text{C}^3)$	+0.0509	+0.0603	+0.0753
2. $\text{H}^1-\text{C}^1-\text{N}^2\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_3 \\ \text{C}^3\text{H}_3 \end{smallmatrix}$ (CNDO/2 – сольватоны ²⁸)					4. $\text{O}=\text{N}^1-\text{N}^2\begin{smallmatrix} \text{C}^1\text{H}_3 \\ \text{C}^2\text{H}_3 \end{smallmatrix}$ (CNDO/2 – сольватоны ²⁸)			
Параметр	$\epsilon=1$	$\epsilon=2$	$\epsilon=5$	$\epsilon=40$	Параметр	$\epsilon=1$	$\epsilon=2$	$\epsilon=40$
$q(\text{O})$	–0.282	–0.316	–0.344	–0.355	$q(\text{O})$	–0.139	–0.150	–0.161
$q(\text{C}^1)$	+0.231	+0.297	+0.306	+0.324	$q(\text{N}^1)$	–0.026	–0.039	–0.095
$q(\text{N})$	–0.323	–0.264	–0.129	+0.114	$q(\text{N}^2)$	–0.139	–0.126	+0.178
$q(\text{C}^2)$	–0.323	–0.531	–0.894	–1.443	$q(\text{C}^1)$	–0.360	–0.638	–1.731
$q(\text{C}^3)$	–0.317	–0.525	–0.887	–1.429	$q(\text{C}^2)$	–0.369	–0.646	–1.728
$q(\text{H}^1)$	+0.069	+0.022	–0.008	–0.009	$P(\text{O}-\text{N}^1)$	1.016	1.013	1.005
$P(\text{O}-\text{C}^1)$	1.197	1.197	1.193	1.185	$P(\text{N}^1-\text{N}^2)$	0.860	0.871	0.889
$P(\text{C}^1-\text{N})$	0.900	0.914	0.940	0.976	$P(\text{N}^2-\text{C}^1)$	0.735	0.735	0.727
$P(\text{C}^2-\text{N})$	0.745	0.742	0.736	0.729	$P(\text{N}^2-\text{C}^2)$	0.751	0.750	0.744
$P(\text{C}^3-\text{N})$	0.745	0.743	0.739	0.732	μ	2.97	3.08	3.48
$P(\text{C}^1-\text{H}^1)$	0.670	0.668	0.655	0.648				
μ	2.69	2.89	3.30	3.89				

В работах^{52–54} проведено обширное экспериментально-теоретическое исследование влияния полярности среды на параметры экранирования и химические сдвиги ЯМР ^{14}N азотсодержащих соединений с различным типом химических связей, в которых участвует атом N. Показано, в частности, что переход из неполярной среды ($\epsilon < 2$) в полярную приводит к увеличению экранирования ядер азота в нитрилах, а в соединениях, где атом N связан с атомом O или группой $\text{C}=\text{S}$, напротив, к дезэкранированию, что находится в полном соответствии с характером изменения электронной плотности на атомах азота в этих соединениях. Оба эффекта усиливаются с ростом ϵ среды (табл. 4).

Результаты квантовохимических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по химическим сдвигам ЯМР ^{14}N , которые описываются соотношением^{52–54}

$$\delta = \delta_0 + S(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta, \quad (12)$$

где δ и δ_0 – химические сдвиги ЯМР ^{14}N (относительно нитрометана) исследуемого соединения в данном раствори-

Таблица 3. Влияние ϵ среды на электронные характеристики и геометрические параметры бензофенона (метод CNDO/S – ВЗ)⁵⁰

ϵ	$-q_{\text{O}}$	μ , Д	$r_{\text{C}=\text{O}}$, Å	$r_{\text{C}-\text{C}}$, Å ^a
1	0.438	4.68	1.214	1.504
2	0.550	5.68	1.223	1.494
3	0.642	6.46	1.233	1.491
4	0.717	7.06	1.242	1.485
35	1.015	—	1.300	1.460

^a Приведено расстояние между атомом углерода CO-группы и соседними атомами C фенильных колец.

Таблица 4. Изменение параметров экранирования ($\Delta\sigma$) ядер N при повышении ϵ среды от 2 до значения ϵ_i (метод INDO/S – сольватоны)^{52–54}

Соединение	$\Delta\sigma$					S
	$\epsilon_i=4$	$\epsilon_i=10$	$\epsilon_i=20$	$\epsilon_i=40$	$\epsilon_i=80$	
1. MeCN	1.68	2.46	2.57	2.63	—	8.81
2. EtCN	1.76	2.69	2.83	2.85	—	8.75
3. <i>i</i> -PrCN	1.79	2.77	3.05	3.49	—	8.59
4. <i>t</i> -BuCN	2.06	3.14	3.49	3.53	—	8.72
5. <i>t</i> -BuO–N=O	–12.30	–15.89	–16.88	–17.34	–17.53	–9.88
6. MeO–NO ₂	–3.18	–5.02	–5.65	–5.87	–6.14	–3.75
7. MeN=C=S	–2.2	–3.2	–3.3	–3.4	–3.7	–7.36
8. <i>t</i> -BuN=NBu- <i>t</i>	–0.31	–0.49	–0.55	–0.58	–0.60	0

Таблица 5. Результаты диэлектрометрического и калориметрического исследования трифенилхлорметана в растворителях с различной сольватирующей способностью⁵⁷

Растворитель	Растворитель			Ph ₃ CCl			
	ϵ	DN	δ^2	μ	$-\Delta H_c$	$\Delta E_{\text{пол}}$	$-\Delta E_{\text{вз}}$
1. Тетрахлорметан	2.23	0	308.8	1.9	98.6	68.3	166.9
2. Хлорбензол	5.62	1.2	370.4	2.54	98.0	82.0	180.0
3. Дихлорметан	8.93	1.6	403.2	3.79	93.0	89.2	182.2
4. 1,2-Дихлорэтан	10.38	0.1	409.7	4.22	97.0	90.7	187.7
5. Изобутилметилкетон	14.6	—	306.7	5.27	105.7	67.9	173.6
6. Ацетон	20.7	17.0	389.8	6.52	100.3	86.3	186.6
7. Гексаметилфосфотриамид	29.6	38.8	334.1	8.42	124.7	73.9	198.6
8. Нитробензол	34.89	4.4	512.4	8.84	106.4	113.4	219.8
9. Ацетонитрил	36.7	14.1	603.2	8.85	97.8	133.5	231.3
10. Нитрометан	36.7	2.7	664.6	9.0	88.7	147.1	235.8
11. Пропиленкарбонат	65.1	15.1	555.5	12.2	104.5	122.9	227.4

Примечание. DN – донорное число растворителя по Гутману,⁵⁸ δ^2 – плотность энергии когезии растворителя,⁵⁹ μ – дипольный момент Ph₃CCl, ΔH_c – энтальпия сольватации Ph₃CCl, кДж/моль, $\Delta E_{\text{пол}}$ – энергия образования полости, кДж/моль, $\Delta E_{\text{вз}}$ – энергия взаимодействия Ph₃CCl с растворителем, кДж/моль.

теле и в эталонном ($\epsilon \sim 2$) соответственно; S , a и b – параметры, характеризующие поляризуемость, протоно- и электронодонорную способность исследуемого соединения, π^* , α и β – параметры, характеризующие соответственно поляризующую, протоно- и электронодонорную способность среды,⁵⁵ $d\delta$ – поправка для полихлорированных ($\delta = 0.5$) и ароматических ($\delta = 1$) растворителей. Сопоставление значений S для приведенных в табл. 4 соединений показывает, что как теория, так и эксперимент говорят о существенном увеличении экранирования ядер N в результате поляризации связи C=N в нитрилах (соединения 1–4) и, напротив, о наиболее значительном эффекте дезэкранирования ядер азота в результате поляризации связей N=O в трет-бутилнитриле (соединение 5).

Хорошее согласие расчета методом CNDO/2–сольватоны с экспериментом ЯМР ²⁹Si установлено для ряда хлорсиланов.⁵⁶ Изменения параметров дезэкранирования (σ) и сдвиг сигналов ЯМР ²⁹Si в слабые поля относительно TMS описываются уравнением

$$\delta(-\sigma) = A \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon} + B. \quad (13)$$

Рассчитанные и экспериментально найденные значения параметров A в уравнении (13) достаточно хорошо согласуются между собой.⁵⁶

Наблюдаемое дезэкранирование ядер с ростом ϵ среды обусловлено поляризацией связей Si–Cl, а уменьшение этого эффекта в рядах: Me₃SiCl ($\mu = 2.09$) > Me₂SiCl₂ ($\mu = 1.89$) > MeSiCl₃ ($\mu = 1.87$) > SiCl₄ ($\mu = 0$), Me₂HSiCl ($\mu = 1.8$) > MeHSiCl₂ ($\mu = 1.7$) > HSiCl₃ ($\mu = 1.0$) > SiCl₄ ($\mu = 0$) связано, очевидно, с уменьшением в той же последовательности величин μ этих соединений и, соответственно, с усилением электростатического взаимодействия молекул с полярной средой.

Результаты квантовохимических расчетов показывают, что поляризующий эффект среды и связанное с ним перераспределение зарядов в молекулах, как правило, приводит к возрастанию их дипольных моментов с ростом ϵ среды (см. табл. 1, 2). Об этом свидетельствуют и экспериментальные данные по измерению μ молекул в серии растворителей с различной ϵ . Например, у такой молекулы, как трифенилхлорметан Ph₃CCl с ковалентной в неполярной среде, но легко поляризующейся связью C–Cl значение μ при

повышении ϵ растворителя от 2 до 65 возрастает от 1.9 до 12.2 Д (табл. 5).

Вызванное поляризующим эффектом растворителя изменение электронной структуры существенно изменяет энергетические характеристики молекул. Из анализа данных, представленных в табл. 1, 2, 6 и 7, можно отметить три наиболее важных типа изменений в энергетике молекул, обусловленных повышением полярности окружающей среды:

1. Уменьшение энергии молекул E и, соответственно, увеличение энергии стабилизации молекул $\Delta E_{\text{ст}}$ при пере-

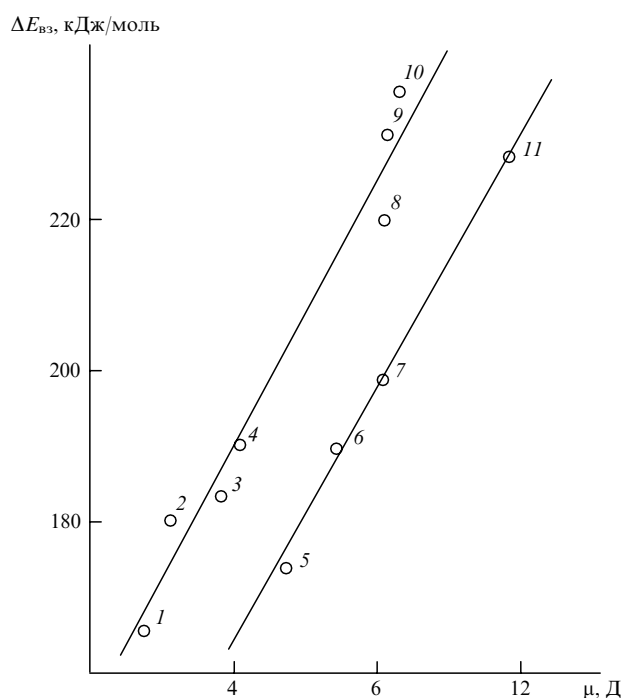


Рис. 1. Зависимость между энергией взаимодействия $\Delta E_{\text{вз}}$ трифенилхлорметана со средой и его дипольным моментом при соответствующей ϵ растворителя (нумерация растворителей соответствует приведенной в табл. 5)

Таблица 6. Влияние полярности среды (ϵ) на физико-химические характеристики молекул N,N-диметилформамида и N-нитрозодиметил-амина в растворе²⁸

ϵ	Me ₂ NCHO				Me ₂ NNO			
	$-E$	μ	ΔE_{C-N}	$\Delta\mu$	$-E$	μ	ΔE_{N-N}	$\Delta\mu$
1	53.22	2.69	33.0	-0.51	57.79	2.97	75.6	-0.45
2	53.31	2.89	32.9	-0.53	57.91	3.08	66.3	-0.51
5	53.40	3.30	55.5	-0.62	58.05	3.48	81.2	-0.66
40	53.53	3.89	94.4	-0.78	58.22	4.06	105.9	-0.88

Примечание. E – полная энергия молекулы (а.е.), ΔE – барьер вращения относительно связи C–N или N–N, кДж/моль, $\Delta\mu$ – изменение дипольного момента (Д) при переходе плоской формы в неплоскую (поворот на 90°)

ходе из газа в раствор.

2. Изменение энергии верхних заполненных (n , π) и нижних вакантных (π^*) МО и, соответственно, энергий синглетных $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -переходов.

3. Увеличение барьеров внутреннего вращения относительно связей (C–N в амидах, N¹–N² в нитрозоамине), заселенность которых возрастает.

Эти изменения оказывают существенное влияние на физико-химические характеристики молекул и процессы, протекающие с их участием в растворах.

Энергии стабилизации молекул в полярных средах (табл. 1) тем выше, чем больше их собственные дипольные моменты. Величина μ повышается с увеличением ϵ среды при одновременном возрастании энергии стабилизации молекулы. Это дает основание говорить о том, что энергия стабилизации молекул в полярных средах существенным образом зависит от диполь-дипольного взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя, вклад которого повышается с ростом полярности обоих участников взаимодействия. Такой вывод следует непосредственно из классической модели реактивного поля Онзагера в соответствии с уравнением (3) и подтверждается результатами моделирования методом Монте-Карло зависимости энергии электростатического взаимодействия молекул растворенных веществ со средой ($\Delta E_{вз}$) от значения их дипольного момента.⁶⁰

Независимость энтальпий сольватации (ΔH_c) от μ молекул растворенных веществ,⁶¹ как и отсутствие определенной зависимости ΔH_c от μ и ϵ растворителя (табл. 5) еще не являются свидетельством отсутствия стабилизирующего эффекта, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием. Необходимо учитывать затраты энергии на «вырезание» полости ($\Delta E_{пол}$), вносящие значительный

эндотермический вклад в ΔH_c . Введение поправки на $\Delta E_{пол} = \delta^2 V$ (δ – параметр Гильдебранда, V – молярный объем растворенного вещества) позволяет представить данные табл. 5 в виде линейной зависимости $\Delta E_{вз}$ от μ растворенного вещества (рис. 1). Обращает на себя внимание, что применительно к рассматриваемым растворителям получены две практически параллельные прямые, причем нижняя соответствует растворителям (5–7, 11), которые, судя по значениям донорных чисел Гутмана, обладают наиболее высокой способностью к специфической сольватации. Возможно, это вызвано тем, что при оценке $\Delta E_{вз}$ по ΔH_c не учитывался вклад в величину ΔH_c реорганизации растворителя при создании сольватных оболочек. При специфической сольватации, которая сопровождается созданием более «жестких» оболочек, указанная реорганизация, очевидно, связана с большими затратами энергии, чем при неспецифической. О важной роли образования полости в процессах сольватации свидетельствует линейная зависимость вида⁶²

$$\ln \tau = a + b\Delta E_{пол}, \quad (14)$$

где τ – время диэлектрической релаксации, характеризующее вращательную подвижность растворенных молекул.

Наличие зависимости (14) объясняется тем, что, согласно модели вращательной диффузии, молекула может изменять ось вращения скачкообразно, преодолевая потенциальный барьер, равный энергии образования полости, т.е. переходя из одной полости в другую.

Зависимость энергий стабилизации молекул полярной средой от величины их дипольного момента находит отражение в характере влияния ϵ растворителя на положение полос поглощения в электронных спектрах растворенных веществ. Результаты теоретических расчетов^{28, 48, 50} и экспериментальные данные^{63–65} показывают, что увеличение ϵ среды может как повышать, так и понижать энергию электронных переходов. Расчеты для бензофенона (CNDO/S) показали,⁵⁰ что переход в возбужденное состояние может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением дипольного момента молекулы (табл. 8), о чем свидетель-

Таблица 7. Энергии ($E_{МО}$, а.е.) молекулярных n -, π -, π^* -орбиталей и синглетных переходов ($\Delta E_{n\rightarrow\pi^*}$ и $\Delta E_{\pi\rightarrow\pi^*}$, эВ) N,N-диметилформамида и N-нитрозодиметил-амина в средах с различной ϵ ²⁸

ε	E_{MO}			$\Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$	$\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*}$
	n	π	π^*		
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{A. O}=\text{C}-\text{NMe}_2 \end{array}$					
1	−0.4290	−0.4257	0.1744	5.892	10.616
2	−0.4140	−0.4077	0.1895	5.981	10.505
5	−0.3887	−0.3780	0.2103	5.916	10.260
40	−0.3504	−0.3354	0.2393	5.604	9.906
$\text{B. O}=\text{N}-\text{NMe}_2$					
1	−0.4546	−0.4854	0.1613	3.535	10.714
2	−0.4314	−0.4655	0.1839	3.522	10.635
5	−0.4001	−0.4359	0.2123	3.507	10.397
40	−0.3647	−0.4016	0.2448	3.413	10.139

Таблица 8. Дипольные моменты бензофенона в основном (μ , Д) и возбужденном (μ^* , Д) состояниях и энергии (ΔE , эВ) соответствующих синглетных переходов в средах различной полярности⁵⁰

$f(\epsilon)^a$	μ	$\mu^*_{n\pi^*}$	$\mu^*_{\pi\pi^*}$	$\Delta E_{n\rightarrow\pi^*}$	$\Delta E_{\pi\rightarrow\pi^*}$
0	4.68	2.33	8.05	3.39	5.14
0.1	5.05	2.59	8.39	3.52	5.08
0.25	5.68	3.15	8.96	3.80	5.60
0.4	6.46	4.08	9.58	4.21	4.91
0.5	7.06	–	10.03	4.52	4.85

$$^a f(\epsilon) = 1 - \epsilon^{-1/2}$$

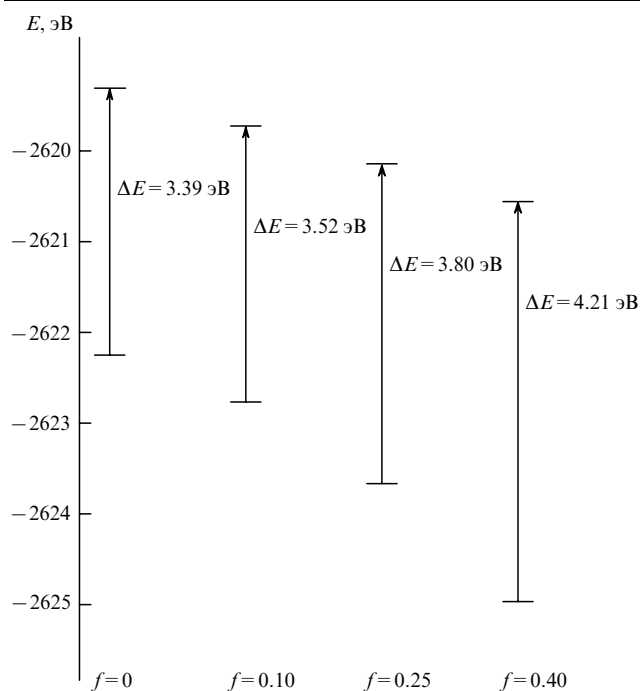
Таблица 9. Полосы поглощения (в нм) в электронных спектрах бензофенона и энергии (в эВ) соответствующих переходов в растворителях различной полярности⁵⁰

Растворитель	ϵ	$f(\epsilon, n)^a$	$n \rightarrow \pi$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
			λ	ΔE	λ	ΔE
Гексан	—	0.0	364	3.57	259	5.01
Циклогексан	1.87	0.002	363	3.58	260	4.99
Диэтиловый эфир	3.89	0.317	360	3.60	261	4.98
Хлороформ	4.55	0.289	352	3.68	—	—
Ацетонитрил	36.6	0.711	355	3.66	262	4.95
Метанол	30.7	0.707	347	3.74	264	4.91
Вода	76.6	0.775	337	3.85	270	4.81

$$^a f(\epsilon, n) = (\epsilon - 1)/(\epsilon - 2) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$$

ствуют и экспериментальные данные.⁶⁵ При этом с ростом полярности среды энергия $n \rightarrow \pi^*$ -перехода повышается, а $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода снижается, что согласуется с данными о голубом и красном смещении соответствующих полос спектра при повышении ϵ растворителя (табл. 9). Теоретически рассчитанное⁴³ повышение энергии $n \rightarrow \pi^*$ -перехода согласуется с экспериментально наблюдаемым⁶⁴ голубым сдвигом пиридина и ацетона, а для последнего отмечено также понижение энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в соответствии с красным сдвигом полосы поглощения.^{48, 64} Изменение энергии перехода, сопряженное с уменьшением μ (схематически представлено на рис. 2), можно объяснить тем, что с ростом ϵ среды основное состояние стабилизируется в большей степени, чем менее полярное возбужденное. Обратная картина имеет место в случае перехода, сопровождающегося ростом μ при возбуждении.

Изменение электронной структуры и энергетики молекул под воздействием полярной среды оказывает существенное влияние на процессы, протекающие в растворах, и, в частности, на таутомерные и конформационные равновесия.^{2, 48}

**Рис. 2.** Изменения энергий основного и возбужденного состояний бензофенона, отвечающих $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, и энергии этого перехода в зависимости от полярности растворителя (значения f см. в табл. 8)**Таблица 10.** Дипольные моменты и полные энергии (E , а.е.) урацила и 4-гидроксиурацила в средах различной полярности (метод INDO – сольватоны⁴⁸)

ϵ	Урацил		4-Гидроксиурацил	
	μ	$-E$	μ	$-E$
1	4.26	86.45815	4.61	86.45140
8	4.46	86.48542	4.78	86.49878
80	4.55	86.49794	4.86	86.52064

Большой интерес вызывают явления низкобарьерного внутримолекулярного переноса протона или прототропной таутомерии, играющие важную роль во множестве процессов, в том числе в жизнедеятельности клеток. Примером такой таутомерии могут служить равновесия кето-енольного типа между 2-пиридоном и 2-гидроксипиридином или между урацилом и 4-гидроксиурацилом. Константы равновесия этих процессов, характеризующие соотношение концентраций кето- и гидрокси-форм, могут изменяться на несколько порядков при переходе из газовой фазы в достаточно полярный растворитель.^{2, 48} Такое смещение равновесия в значительной мере обусловлено преимущественной стабилизацией полярной средой таутомерной формы, имеющей более высокий дипольный момент. Так, например, если в случае пары таутомеров урацил и 4-гидроксиурацил с близкими μ в газовой фазе преобладает урацил (кето-форма), то в водных растворах находится преимущественно 4-гидроксиурацил, который в газовой фазе не обнаружен.⁶⁶ Это вызвано тем, что возрастание μ и, соответственно, снижение E у гидрокси-формы происходит с ростом полярности среды более резко, чем у урацила, и эта форма становится более стабильной при $\epsilon > 8$ (табл. 10).

Влияние полярной среды на конформационные равновесия связано с изменением энергии барьеров взаимопревращений изомеров. Так, переход N,N-диметилформамида и N-нитрозодиметиламина из плоской формы в неплоскую (поворот на 90°) сопряжен с преодолением повышающихся с ростом ϵ среды барьеров внутреннего вращения относительно связей C—N и N¹—N². Это может быть вызвано двумя факторами: стабилизацией более полярного плоского конформера и увеличением заселенности связей (табл. 2), относительно которых происходит вращение. Разность дипольных моментов ($\Delta\mu$) плоской и неплоской форм увеличивается с ростом ϵ среды (см. табл. 6), что должно способствовать преимущественной стабилизации первой и смещению равновесия в ее сторону. Возрастание барьеров внутреннего вращения с ростом ϵ среды установлено и для формамида на основе расчетов методами INDO и CNDO/2 с

учетом эффекта среды в формализме сольватонов.^{48,67} Результаты расчетов достаточно хорошо согласуются с экспериментальной оценкой барьеров вращения относительно связей C—N в амидах.^{48, 68–70} Например, найденные методом ЯМР барьеры вращения в формамиде возрастают от 70 до 80 кДж/моль при переходе от неполярного растворителя ($\epsilon=2$) к воде ($\epsilon=80$), а рассчитанные – от 87 до 90–100 кДж/моль при росте ϵ от 1 до 40 (см.⁴⁸).

IV. Молекулярные и ионные формы Н-комплексов в средах с различной диэлектрической проницаемостью

К числу легко поляризующихся в растворах соединений относятся комплексы с межмолекулярной водородной связью, образуемые кислотами АН с основаниями В в молекулярной (АН·В) и ионной (А[–]НВ⁺) формах. В молекулярной форме имеет место межмолекулярный перенос заряда от молекулы В к молекуле АН, выступающих в роли *n*-донора и σ -акцептора электронов соответственно,^{71–74} а в ионной форме – перенос протона от молекулы АН к В с образованием ионной пары. Вопросы роли переноса заряда в стабилизации молекулярных форм Н-комплексов, влияния полярности среды на перенос протона и образование ионных форм наиболее широко дискутируются в литературе, посвященной природе водородной связи. На решение этой проблемы нацелены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, обобщенные в ряде монографий и обзоров последних лет.^{14, 16, 75–81}

Существуют две принципиально разные концепции водородной связи. Согласно одной из них,^{14, 75, 76, 80} молекулярные формы Н-комплексов стабилизируются только за счет электростатического взаимодействия молекул компонентов, а значительное возрастание дипольных моментов при образовании Н-комплексов относят на счет равновесия между

малополярной молекулярной и высокополярной ионной формами:



Согласно второй концепции,^{71–74} основанной на ЭДА-взаимодействии молекул АН и В, прирост μ при образовании Н-комплексов обусловлен межмолекулярным переносом заряда или смещением электронной плотности от В к АН. В пользу такой трактовки свидетельствует экспериментально^{71,72} и теоретически^{73,74} установленная линейная зависимость между энергией ΔE_k или энтальпией ΔH_k образования Н-комплексов и величиной перенесенного заряда $\Delta q_{\text{нз}}$ (в малополярных средах). Что же касается равновесия (15), то ни в газовой фазе, ни в малополярных средах ионные формы обнаружены не были.¹⁷ Ошибочные выводы о наличии такого равновесия часто основываются на обнаружении двух минимумов на потенциальных кривых. Однако на примере систем амин–галогеноводород в вакууме показано, что два минимума на потенциальной кривой можно получить даже при проведении весьма строгих неэмпирических расчетов, если их проводить без учета электронных корреляций или дисперсионного взаимодействия молекул компонентов.^{82–84} Расчеты с учетом корреляций электронов приводят к слиянию двух минимумов в один широкий, отвечающий молекулярной форме Н-комплекса. В работах Цунделя^{16,85,86} показано, что экспериментально наблюдаемое появление второго минимума на потенциальных кривых систем АН·В является результатом поляризующего действия растворителя.

Квантовохимические расчеты систем с Н-связями при учете растворителя^{15, 19, 21, 87–89} показывают, что переход из газовой фазы в полярную среду существенно изменяет характер потенциальных кривых в соответствии с изменением электронной и пространственной структуры комплексов. Как свидетельствует возрастание величин μ Н-комплексов, разделение зарядов в них под влиянием

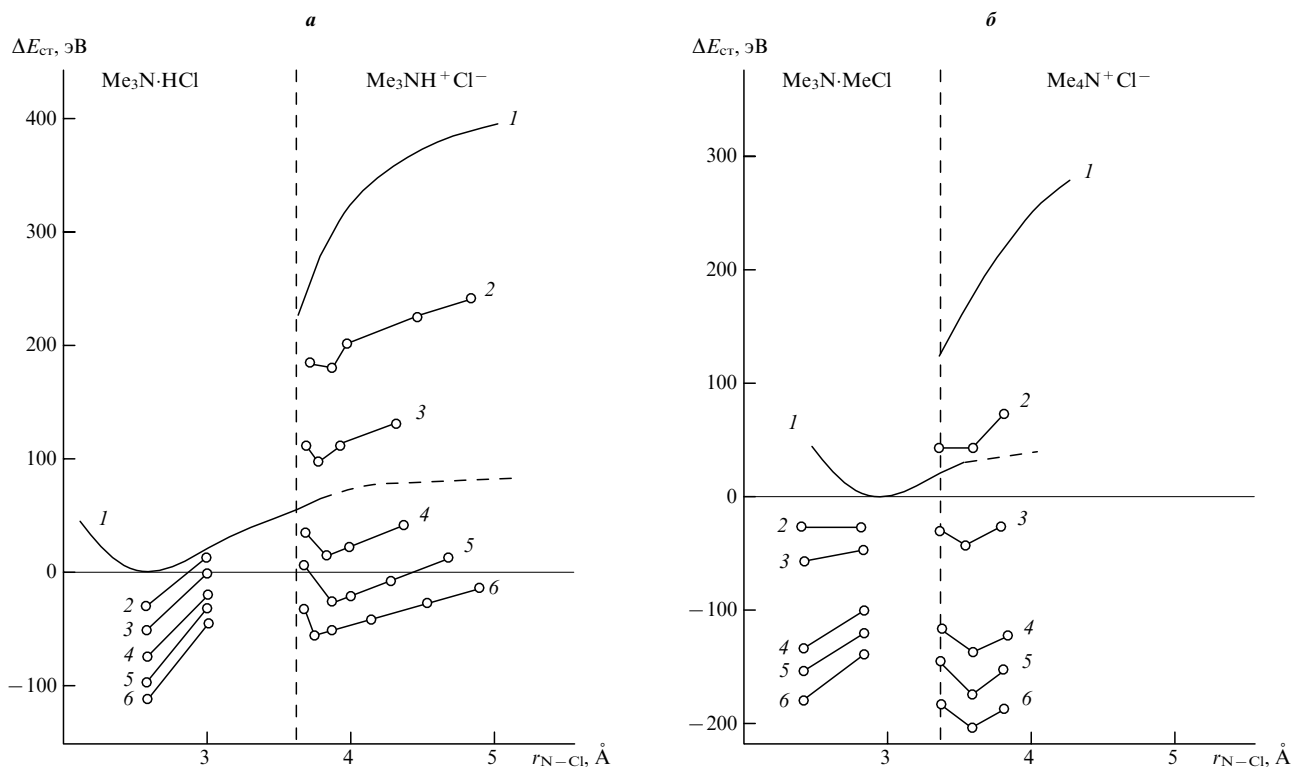


Рис. 3. Зависимость $\Delta E_{\text{ст}}$ от $r_{\text{N-Cl}}$ для Me_3NHCl (а) и Me_4NCl (б) в средах с различной ϵ : 1 – 1, 2 – 1.5, 3 – 2.3, 4 – 5.6, 5 – 10, 6 – 40

Таблица 11. Параметры молекулярной и ионной форм комплекса $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ и их компонентов, рассчитанные по методу CNDO/2¹⁹

Параметр	$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$	$\text{Me}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$	Me_3N	HCl	Me_3NH^+
$r_{\text{N}-\text{Cl}}, \text{\AA}$	2.75	3.40	—	—	—
$r_{\text{N}-\text{H}}, \text{\AA}$	1.31	1.10	—	—	1.08
$r_{\text{H}-\text{Cl}}, \text{\AA}$	1.44	2.30	—	1.30	—
q_{Cl}	-0.42	-0.86	—	-0.09	—
$P_{\text{N}-\text{H}}$	0.24	0.85	—	—	—
$P_{\text{H}-\text{Cl}}$	0.70	0.05	—	0.99	—
$P_{\text{nn}}(\text{N})$	1.72	1.39	1.94	—	—
$P_{\text{nn}}(\text{Cl})$	1.42	1.91	—	1.09	—
$\mu, \text{Д}$	7.17	13.04	1.43	2.48	0.48
$\Delta q_{\text{пз}}$	0.27	—	—	—	—
$-\Delta E_{\text{к}}, \text{кДж/моль}$	115	—	—	—	—

среды, как и в случае индивидуальных молекул, тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость среды. Например, дипольный момент комплекса $\text{Bu}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ с ростом ϵ среды от 2.3 до 35 повышается от 8 до 13 Д, причем значения μ и ϵ связаны соотношением¹⁹

$$\mu = 13.6 - \frac{12.7}{\epsilon} \quad (r = 0.985). \quad (16)$$

Оцененная по значению $\mu = 8 \text{ Д}$ степень межмолекулярного переноса заряда ($\Delta q_{\text{пз}}$) и энтальпия образования комплекса $\text{Bu}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ в бензоле ($\epsilon = 2.3$) подчиняются характерной для ЭДА-комплексов линейной зависимости между $\Delta H_{\text{к}}^0$ и $\Delta q_{\text{пз}}$.⁷² Величина 8 Д хорошо согласуется со значением μ (7.2 Д), вычисленным по методу CNDO/2 для модельного комплекса $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ в газовой фазе. Последнему на потенциальной кривой (при $\epsilon = 1$, рис. 3,а) отвечает один минимум. На том же рисунке приведены потенциальные кривые, рассчитанные с учетом эффекта среды (модель сольватонов). При этом на потенциальных кривых появляется второй минимум, отвечающий ионной форме, глубина которого растет с повышением ϵ среды. Результаты расчета молекулярной и ионной форм комплекса показывают, что их геометрические и зарядовые характеристики существенно различны (табл. 11). Расстояние $\text{N}-\text{Cl}$ в молекулярной форме значительно короче, чем в ионной. Если связывание молекулы HCl в комплекс $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ приводит к удлинению связи $\text{H}-\text{Cl}$ всего на 0.14 Å, то в ионизированном комплексе расстояние $\text{H}-\text{Cl}$ составляет уже 2.3 Å. По существу, это означает разрыв связи $\text{H}-\text{Cl}$, о чем свидетельствует снижение ее заселенности ($P_{\text{H}-\text{Cl}}$) фактически до нуля. Межмолекулярное расстояние $\text{N}\cdots\text{H}$ в молекулярном комплексе на 0.2 Å превышает соответствующее расстояние в

ионной форме, а в последней близко к длине связи $\text{N}-\text{H}$ в ионе Me_3NH^+ . Связывание молекул Me_3N и HCl в молекулярный комплекс приводит к уменьшению заселенности орбитали неподеленной пары (P_{nn}) атома N и увеличению P_{nn} атома Cl (найжены по методике⁹⁰) на величину, близкую к $\Delta q_{\text{пз}}$. Такая картина согласуется с обычно наблюдаемым для молекулярных H -комплексов переносом заряда от неподеленной пары (НП) гетероатома молекулы донора на связанный с протоном электроотрицательный атом кислоты. Переход в ионную форму увеличивает P_{nn} атома Cl до величины, соответствующей образованию иона Cl^- . Заселенность связи $\text{N}\cdots\text{H}$ в молекулярной форме, как и следует ожидать для такого рода комплексов,⁹⁰ заметно меньше 1, а в ионной форме близка к ней. То же можно сказать о заряде на атоме Cl (q_{Cl}). Однако величина q_{Cl} в $\text{Me}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ примерно на 0.15 меньше единицы, а значение μ (13.03 Д) меньше вычисленного для контактной ионной пары с единичными зарядами на катионе и анионе (16.3 Д при $r_{\text{N}-\text{Cl}} = 3.4 \text{ Å}$). Это говорит о наличии межионного переноса заряда от аниона Cl^- к катиону Me_3NH^+ .^{91,92} Отметим, что величина μ ионной формы близка к значению, которое дает уравнение (16) для $\text{Bu}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ при $\epsilon \rightarrow \infty$.

Данные табл. 12 показывают, что с ростом ϵ среды возрастают значения μ как молекулярной, так и ионной форм H -комплексов, что в первом случае связано с увеличением степени межмолекулярного переноса заряда, а во втором — с увеличением степени разделения зарядов.^{90,91} С ростом $\Delta q_{\text{пз}}$ и соответственно $-\Delta H_{\text{к}}$ комплексов с межмолекулярной водородной связью $\text{Y}\cdots\text{H}-\text{X}$ (Y — гетероатом с НП в молекуле B , X — электроотрицательный атом, связанный с H в молекуле кислоты) расстояния $\text{Y}\cdots\text{H}$ укорачиваются, а связи $\text{X}-\text{H}$ удлиняются. Такие изменения в геометрии H -комплексов наблюдаются и при повышении $\Delta q_{\text{пз}}$, обусловленном ростом полярности среды. Об этом, в частности, говорят результаты расчетов²¹ *ab initio* с учетом эффекта среды в формализме ССРП для ряда модельных комплексов $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{N}\cdot\text{HX}$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ или Br , $n = 0 \div 3$.²¹ В газовой фазе энергия образования этих комплексов ($\Delta E_{\text{к}}$) повышается по мере увеличения n в ряду $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. В той же последовательности уменьшаются расстояния $\text{N}-\text{H}$ и удлиняются связи $\text{H}-\text{X}$. Однако даже у наиболее прочных комплексов ($n = 3$, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) значения $r_{\text{N}-\text{H}}$ не достигают предельно низких величин, соответствующих катионам $\text{Me}_n\text{H}_{4-n}\text{N}^+$.

Учет поляризующего эффекта среды приводит к укорочению $r_{\text{N}-\text{H}}$ и удлинению $r_{\text{H}-\text{X}}$ у всех комплексов, причем тем большему, чем выше ϵ среды. Переход молекулярных комплексов в ионные формы $\text{Me}_n\text{H}_{4-n}\text{N}^+\text{X}^-$ наблюдался только при $\text{X} = \text{Cl}$ или Br и в достаточно высокополярных средах ($\epsilon > 10$), причем комплексы $\text{Me}_n\text{H}_{3-n}\text{N}\cdot\text{HCl}$ труднее переходят в ионные формы, чем их аналоги с HBr . Анализ потенциальных кривых (рис. 3) показывает, что переход из газовой фазы в полярную среду приводит к стабилизации ионной формы лишь при $\epsilon > 10$. Это связано с необходимостью затрат энергии на пере-

Таблица 12. Дипольные моменты (μ , Д), заряды на атомах Cl (q_{Cl}), энергия стабилизации ($\Delta E_{\text{ст}}$, кДж/моль) молекулярной и ионной форм комплекса Me_3N с HCl средой и энергия взаимодействия со средой ($\Delta E_{\text{вз}}$) как функция ϵ (методы CNDO/2 и CNDO/2 — сольватоны¹⁹)

ϵ	$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl} (r_{\text{N}-\text{Cl}} = 2.75 \text{ Å})$			$\text{Me}_3\text{NH}^+\text{Cl}^- (r_{\text{N}-\text{Cl}} = 3.4 \text{ Å})$			
	μ	$-q_{\text{Cl}}$	$\Delta E_{\text{ст}} - \Delta E_{\text{вз}}$	μ	$-q_{\text{Cl}}$	$\Delta E_{\text{ст}}$	$E_{\text{вз}}$
1	7.17	0.42	0	13.04	0.78	—	—
2.3	6.78	0.52	-40	14.25	0.90	118	-165
5.6	7.34	0.57	-74	14.68	0.93	24	-237
10	—	—	—	14.77	0.94	-3	-280
20	7.34	0.58	-97	14.83	0.94	-26	-309
40	7.39	0.59	-99	14.86	0.94	-36	-319

стройку молекулярной структуры в ионную и прежде всего на разрыв связи Н—Х, которые весьма велики (например, 283 кДж/моль для $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ ¹⁹). Общую энергию стабилизации ($\Delta E_{\text{ст}}$) при переходе из газа в раствор можно представить как сумму энергий перестройки ($\Delta E_{\text{п}}$) и взаимодействия со средой ($\Delta E_{\text{вз}}$)

$$\Delta E_{\text{ст}} = \Delta E_{\text{п}} + \Delta E_{\text{вз}} \quad (17)$$

Энергия электростатического взаимодействия со средой у более полярной ионной формы комплекса выше, чем у молекулярной, причем у обеих форм величина $-\Delta E_{\text{вз}}$ возрастает с увеличением ϵ среды подобно тому, как это имеет место у индивидуальных молекул (табл. 12). Отсутствие стабилизации ионных форм в средах с $\epsilon < 10$ обусловлено тем, что в этих случаях $|\Delta E_{\text{п}}| > |\Delta E_{\text{вз}}|$.

V. Электронная структура солей в средах различной полярности

Исследования простейших представителей такого класса соединений, как галогениды щелочных металлов и соли тетраалкиламмония,^{19, 90–93} показали, что в газовой фазе и в неполярных растворителях их дипольные моменты значительно ниже, а межионные расстояния существенно короче ожидаемых для ионных пар (табл. 13). Попытка объяснить эти отличия с помощью модели взаимной поляризации ионов⁹⁴ не дала положительных результатов. Это видно из сопоставления представленных в табл. 13 значений дипольных моментов, экспериментально найденных в газовой фазе и вычисленных для ионных пар ($\mu_{\text{ип}}$) по уравнению

$$\mu_{\text{ип}} = er^3 \left[1 - \frac{r(\alpha_+ + \alpha_-) + 4\alpha_+\alpha_-}{r^6 - 4\alpha_+\alpha_-} \right] \quad (18)$$

Более плодотворной оказалась модель Малликена, рассматривавшего ионные пары как ЭДА-комплексы, в которых анион выступает в роли донора, а катион – в роли акцептора электронов.⁹⁵ Эта концепция позволяет объяснить уменьшение μ ионной пары действием противоположно направленного дипольного момента, возникающего вследствие межионного переноса заряда, а укорочение связи между ионами – ее дополнительной стабилизацией.

Расчеты молекул LiCl и Me_4NCl методом CNDO/2 (в вакууме) с полной оптимизацией геометрии показали,⁹⁰ что

Таблица 14. Параметры молекулярной и ионной форм комплекса Me_4NCl , молекул Me_3N , MeCl и катиона Me_4N^+ (метод CNDO/2)¹⁹

Параметр	Me_4NCl	$\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	Me_3N	MeCl	Me_4N^+
$r_{\text{N}-\text{Cl}}, \text{\AA}$	3.40	3.80	—	—	—
$r_{\text{N}-\text{C}}, \text{\AA}$	1.63	1.50	1.41	—	1.43
$r_{\text{C}-\text{Cl}}, \text{\AA}$	1.77	2.30	—	1.68	—
Угол ^a HCH, град	120	107	—	110.9	107.3
q_{Cl}	–0.46	–0.91	—	–0.14	—
$P_{\text{N}-\text{C}}$	0.55	0.74	—	—	—
$P_{\text{C}-\text{Cl}}$	0.76	0.09	—	0.98	—
$P_{\text{ип}} (\text{N})$	1.66	1.36	1.94	—	—
$P_{\text{ип}} (\text{Cl})$	1.37	1.99	—	1.05	—
$\mu, \text{Д}$	8.64	15.2	1.43	3.06	—
$q_{\text{пз}}$	0.274	—	—	—	—
$-\Delta E_{\text{к}}, \text{кДж/моль}$	28	—	—	—	—
$-\Delta E_{\text{к}}, \text{кДж/моль}$	141	—	—	—	—

^a Приведено значение угла при атоме С, непосредственно связанном с атомом Cl.

^b Энергия перестройки MeCl при образовании комплекса с Me_3N .

у обоих соединений заряды на атомах Cl (q_{Cl}) почти вдвое ниже единицы, а дипольные моменты и межионные расстояния существенно меньше ожидаемых для ионных пар. При этом расстояние между атомами С и Cl в Me_4NCl (табл. 14) практически равно сумме их ковалентных радиусов (0.99 Å для Cl и 0.77 Å для C), а расстояние N—C лишь на 0.16 Å превышает сумму ковалентных радиусов С и N (1.47 Å). Все это позволяет говорить скорее о молекулярной, чем о ионной структуре рассматриваемых соединений в газовой фазе и неполярных растворителях.

Соединения R_4NX являются электронными аналогами Н-комплексов $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{HX}$. В частности, потенциальные кривые для Me_3NHCl и Me_4NCl (рис. 3) идентичны. На обеих «газофазных» кривых имеется один минимум, который в случае Me_4NCl можно отнести к молекулярному $\pi\sigma$ -комплексу $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{MeCl}$, где в роли σ -акцептора подобно HCl

Таблица 13. Дипольные моменты ($\mu_{\text{г}}$, Д) и межатомные расстояния ($r_{\text{г}}$, Å) галогенидов щелочных металлов, измеренные в газовой фазе, и ожидаемые значения этих параметров для контактных ионных пар ($\mu_{\text{ип}}$, $r_{\text{ип}}$)⁹³

Соединение	$\mu_{\text{г}}, \text{Д}$	$r_{\text{г}}, \text{\AA}$	$\mu_{\text{ип}} = er_{\text{г}}$	$r_{\text{ип}} = r_+ + r_-$	$\mu_{\text{ип}} = er_{\text{ип}}$	$\mu_{\text{ип}}^a$
1. LiF	6.30	1.56	7.49	2.01	9.65	7.97
2. LiCl	7.12	2.02	9.70	2.57	12.34	10.51
3. LiBr	7.27	2.17	10.42	2.75	13.20	11.38
4. LiI	7.43	2.39	11.48	3.02	14.50	12.62
5. NaF	8.16	1.93	9.27	2.31	11.09	9.70
6. NaCl	9.00	2.36	11.34	2.81	13.49	12.00
7. NaBr	9.12	2.50	12.01	2.98	14.30	12.77
8. NaI	9.24	2.71	13.02	3.23	15.50	13.87
9. KF	8.6	2.17	10.42	2.66	12.77	10.85
10. KCl	10.27	2.67	12.82	3.14	15.07	13.44
11. KBr	10.41	2.82	13.54	3.29	15.79	14.21
12. KI	8.5	3.05	14.65	3.53	16.94	14.16

^a Расчет по уравнению (18)

Таблица 15. Дипольные моменты (μ , Д), заряды на атомах Cl, энергия стабилизации ($\Delta E_{\text{ст}}$, кДж/моль) молекулярной и ионной форм комплекса Me_3N с MeCl средой и энергия взаимодействия со средой ($\Delta E_{\text{вз}}$) как функция ϵ (метод CNDO/2 – сольватоны¹⁹⁾

№	ϵ	$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{MeCl}$ ($r_{\text{N}-\text{Cl}} = 3.4 \text{ \AA}$)			$\text{Me}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ ($r_{\text{N}-\text{Cl}} = 3.8 \text{ \AA}$)			
		μ	$-q_{\text{Cl}}$	$\Delta E_{\text{ст}} \approx \Delta E_{\text{вз}}$	μ	$-q_{\text{Cl}}$	$\Delta E_{\text{ст}}$	$\Delta E_{\text{вз}}$
1	1 ^a	8.69	0.46	0	15.24	0.91	—	—
2	1.5	8.93	0.52	–28	16.21	0.95	46	–105
3	2.3	9.44	0.56	–58	16.59	0.97	–39	–190
4	5.6	10.65	0.64	–101	16.93	0.98	–141	–292
5	10	10.22	0.63	–123	17.02	0.99	–173	–324
6	20	10.35	0.64	–136	17.08	0.99	–194	–345
7	40	10.42	0.65	–143	17.11	0.99	–205	–356
8	80	10.45	0.65	–146	—	—	—	—

^a Газовая фаза

выступает алкилгалогенид. Геометрические и зарядовые характеристики связей N—C и C—Cl, рассчитанные методом CNDO/2 в вакууме с полной оптимизацией геометрии Me_4NCl (рис. 3,б, минимум на кривой 1), также говорят об ЭДА-природе связи N...C—Cl и об аналогии ее со связью N...H—Cl в $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$. Сопоставление данных табл. 11 и 14 показывает, что связи C—Cl или H—Cl в молекулах σ-акцепторов MeCl и HCl незначительно удлиняются при образовании ими молекулярных комплексов с Me_3N , а их заселенности, хотя и понижаются, но остаются довольно близкими к 1, тогда как заселенность межмолекулярных связей N—C и N—H заметно меньше 1. В ионных структурах геометрические и зарядовые характеристики связей N—C, C—Cl, N—H и H—Cl существенно иные. Практически, происходит разрыв связей C—Cl и H—Cl, о чем говорит их удлинение до 2.3 Å и уменьшение заселенности до величин, близких к нулю. При этом связи N—C и N—H укорачиваются и становятся близкими к $r_{\text{N}-\text{C}}$ или $r_{\text{N}-\text{H}}$ в катионах Me_4N^+ или Me_3NH^+ соответственно.

Связывание молекулы MeCl в комплексе с Me_3N сопровождается возрастанием валентного угла HCN от 111 до 120°, и фрагмент N—C—Cl в молекулярном комплексе приобретает тригонально-бипирамидальную структуру с плоской группой CH_3 , отвечающей sp^2 -гибридизации атома C. Такая перестройка молекулы MeCl требует затраты энергии ~113 кДж/моль, чем объясняется существенно более низкое значение энергии образования комплекса $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{MeCl}$ по сравнению с $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ при близких $\Delta q_{\text{пз}}$ обоих комплексов. Учет поправки на энергию перестройки дает близкие значения $\Delta E_{\text{к}}$ (табл. 11, 14). Переход комплекса $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{MeCl}$ в ионную форму приводит к уменьшению угла HCN в метильной группе до значения 107°, отвечающего катиону Me_4N^+ , с вальденовским обращением углеродного тетраэдра относительно метильной группы в свободной молекуле MeCl.

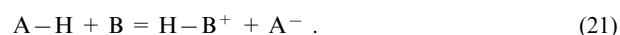
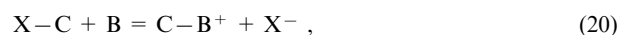
Как и в случае комплекса $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ (табл. 14) дипольные моменты молекулярной и ионной форм Me_4NCl возрастают с повышением полярности среды (табл. 15), что обусловлено ростом степени межмолекулярного переноса заряда у первой и уменьшением межмолекулярного переноса у второй. Соответственно повышаются энергии электростатического взаимодействия со средой, которые для более полярной ионной формы существенно выше, чем для молекулярной. Энергия перестройки молекулярной структуры $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{MeCl}$ в ионную (151 кДж/моль) заметно меньше, чем у $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ (283 кДж/моль), поэтому стабилизирующий эффект полярной среды в первом случае существенно выше, чем во втором (см. рис. 3). Если у Me_4NCl более глубокий по сравнению с молекулярной формой минимум ионной формы достигается уже при $\epsilon > 5.6$, то у Me_3NHCl этого не происходит даже при

$\epsilon = 40$ (см.¹⁹). Правильность теоретических предсказаний подтверждена результатами диэлектрометрического и кондуктометрического исследования R_4NX (X = Cl или Br) и $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$.^{19, 90, 91}

Исследования ряда органических хлоридов и гексахлорантимонатов^{90, 91, 96–98} методом диэлектрометрии проводящих сред⁹² показали, что с ростом ϵ растворителя от 2 до 10 дипольные моменты солей резко возрастают до величин, соизмеримых с $\mu_{\text{ип}}$ при $\epsilon = 35$, причем зависимость μ от $1/\epsilon$ носит линейный характер:

$$\mu = \mu_{\text{ип}} - \frac{A}{\epsilon} \quad (19)$$

Величина A характеризует чувствительность электронной структуры данной соли к поляризующему эффекту среды. Такой характер зависимости (19) в свете рассмотренных выше теоретических представлений объясняется последовательным переходом от молекулярного $n\sigma$ - или nv -комплекса (галогенидный комплекс металла с n -донором по номенклатуре Малликена) к комплексу с межмолекулярным переносом заряда и дальнейшим разделением зарядов вплоть до образования контактных ионных пар с единичными зарядами на катионе и анионе. Если галогениды четвертичного аммония в неполярных растворителях имеют структуру $n\sigma$ -комплексов, то молекулярная форма гексахлорантимонатов – nv -комплексов, в которых межмолекулярная связь образуется за счет НП атома Cl, связанного с катионом, и вакантной sp^3d^2 -орбитали молекулы SbCl_5 , хорошо известной как сильный V -акцептор электронов.^{17, 58} Аналогия электронной структуры и характера ее изменений под воздействием полярной среды, прослеженная нами применительно к солям и H-комплексам, открывает возможность для единого подхода к трактовке механизма двух типов реакций – бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) и переноса протона, протекающих в растворах при взаимодействии оснований В с алкилгалогенидами X—C в первом случае и с кислотами A—H – во втором



В обеих реакциях в качестве интермедиатов выступают два типа комплексов – молекулярный ($\text{X}-\text{C} \cdots \text{B}$ или $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$) и ионный ($\text{X}^- \cdots \text{C}-\text{B}^+$ или $\text{A}^- \cdots \text{H}-\text{B}^+$). Реакции (20) и (21) осуществляются как переход от молекулярных комплексов к ионным с преодолением активационного барьера при движении по реакционной координате.²

Устойчивые в газовой фазе и в малополярных растворителях молекулярные комплексы образуются за счет межмолекулярного переноса заряда от электронодонора В к

электроакцептору (алкилгалогениду или кислоте). Полный перенос электрона от молекулы В к алкилгалогениду или кислоте, сопровождающийся разрывом связей Х—С или А—Н и присоединением алкильного радикала или протона к молекуле В, приводит к ионным комплексам, в стабилизацию которых существенный вклад вносит межмолекулярный перенос заряда. Образование ионного комплекса с необходимостью предшествует появлению свободных ионов.⁸⁷

Переход молекулярного комплекса в ионную форму осуществляется за счет энергии взаимодействия молекулярного комплекса с полярным растворителем ($\Delta E_{вз}$), возрастающей с увеличением ϵ среды.

При превышении $\Delta E_{вз}$ над $\Delta E_{п}$ ионный комплекс становится более стабильным, чем молекулярный, и появляется возможность диссоциации на свободные ионы. Значения диэлектрической проницаемости ϵ растворителя, при которых происходит диссоциация, зависят от свойств системы, что видно на примере рассмотренных выше результатов экспериментально-теоретического исследования галогенидов три- и тетраалкиламмония.

О важной роли поляризующего эффекта среды в протекании реакций типа (20) свидетельствуют результаты исследования взаимодействия ряда азолов с алкилгалогенидами.⁹⁸ Устойчивыми продуктами этого взаимодействия в малополярных растворителях являются молекулярные $\pi\sigma$ -комплексы, а в достаточно высокополярных — четвертичные азольевые соли. Кватернизация азолов, как и третичных аминов, при взаимодействии с алкилгалогенидами сопровождается вальденовским обращением тетраэдра атома углерода, участвующего в образовании связей N—C в катионе азолия. Этому предшествует образование молекулярного комплекса со структурой, близкой к тригонально-бипирамидальной. Об ЭДА-природе взаимодействия азолов с алкилгалогенидами свидетельствует тот факт, что из нескольких атомов N, содержащихся в азольных гетероциклах, реакционным центром служит лишь один, обладающий π -донорной способностью, а теоретически рассчитываемые индексы этой способности для ряда азолов различного строения линейно коррелируют с логарифмами констант скоростей их взаимодействия с иодистым метилом в ацетонитриле.

VI. Заключение

Все изложенное выше наглядно демонстрирует, сколь значительным может быть влияние полярной среды на распределение электронной плотности и энергетику помещенных в нее молекул. Очевидно, что без учета этого влияния невозможно достаточно корректное описание механизмов жидкофазных процессов.

Разделение зарядов в молекулах растворенных веществ и стабилизация более полярных форм последних под воздействием полярных сред проявляются в изменении их физико-химических характеристик, что играет важную роль во многих процессах, протекающих в растворах. Смещение таутомерных или конформационных равновесий в сторону более полярных форм и возрастание скоростей таких реакций, как S_N2 или перенос протона с ростом диэлектрической проницаемости растворителя в значительной мере являются результатом повышения степени разделения зарядов и энергий стабилизации молекул реагентов, интермедиатов или продуктов реакций. Что же касается процессов, сопряженных с переходом тех или иных соединений из молекулярной формы в ионную, то они протекают с приемлемой скоростью лишь в достаточно высокополярных растворителях, обеспечивающих эффективное разделение зарядов в соответствующих молекулах вплоть до образования ионных форм.

Очевидно, без учета всех этих факторов невозможно достаточно корректное описание жидкофазных процессов.

Поэтому следует с большой осторожностью относиться к результатам и выводам теоретических исследований механизмов и кинетики реакций в растворах, учитывающих эффекты сольватации только в приближении структурно жестких молекул реагентов.

Литература

1. *The Chemical Physics of Solvation. Part A* (Eds R.R.Dogonadze et al.). Elsevier, Amsterdam, 1985
2. Б.Я.Симкин, И.И.Шейхет. *Квантовохимическая статистическая теория растворов*. Химия, Москва, 1989
3. Б.Я.Симкин, И.И.Шейхет. В кн. *Физическая химия. Современные проблемы* (Под ред. Я.М.Колотыркина). Химия, Москва, 1983. С.148
4. B.J.Simkin, I.I.Sheikhet. *J. Mol. Liquids*, **27**, 79 (1983)
5. Н.А.Смирнова. *Молекулярная теория растворов*. Химия, Ленинград, 1987
6. *Современные проблемы химии растворов* (Под ред. Г.А.Крестова). Наука, Москва, 1986
7. *Растворы неэлектролитов в жидкостях* (Под ред. Г.А.Крестова). Наука, Москва, 1989
8. *Комплексообразование в растворах* (Под ред. Г.А.Крестова). Наука, Москва, 1989
9. К.Бургер. *Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных растворах*. Мир, Москва, 1984
10. B. Bogchi. *Adv. Rev. Phys. Chem.*, **40**, 115 (1989)
11. E.M.Kosower, E.V.Huppert. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **37**, 127 (1986)
12. P. F.Barbara, W.Jarerta. *Accounts Chem. Res.*, **21**, 195 (1988)
13. E.Arnett. *J. Chem. Educ.*, **62**, 385 (1985)
14. *Molecular Interactions. V.1* (Ed. H.Ratajzak). John Wiley and Sons, New York, 1980
15. P. Th.Duijzen, B.T.Thole. In *Quantum Theory Chemical Reactions. V.3* (Eds R.Daudel et al.). Reidel, Dordrecht, 1983. P.85.
16. *Quantum Theory Chemical Reactions. V. 3* (Eds R.Daudel et al.). Reidel, Dordrecht, 1983
17. Z. Powelka. *Acta Univ. Wratisl.*, **692**, 5 (1986)
18. И.П.Гольдштейн, И.Е.Палеева, С.И. Грызлов, О.В.Браверман, Т.А.Пестова, Е.Н.Гурьянова. *Журн. физ. химии*, **62**, 3333 (1988)
19. И.П.Гольдштейн, О.В.Браверман, И.А.Абронин, А.Н.Федотов, Е.Н.Гурьянова. *Журн. общ. химии*, **58**, 138 (1988)
20. R.Sahai, P.C.Paude, V.Singh. *Indian J. Chem.*, **18A**, 211 (1979)
21. J.Y.Kuring, S. Scheiner. *Intern. J. Quantum Chem.*, **14**, 47 (1987)
22. И.А.Абронин, К.Я.Бурштейн, Г.М.Жидомиров. *Журн. структ. химии*, **21**, 145 (1980)
23. Л.Г.Горб, И.А.Абронин, Н.В.Харчевников, Г.М.Жидомиров. *Журн. физ. химии*, **58**, 9 (1984)
24. К.Вайсс, И.А.Абронин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 364 (1984)
25. G.Klopman. *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 200 (1967)
26. G.Klopman, P.Andreozzi. *Theor. Chim. Acta*, **55**, 77 (1980)
27. H.A.Jermer, jr. *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **35**, 273 (1974)
28. H.A.Jermer, jr. *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **34**, 145 (1974)
29. S.Miertuš, O. Kysel. *Chem. Phys.*, **21**, 27 (1977)
30. S.Miertuš, E.Scroccj, J. Tomasi. *Chem. Phys.*, **55**, 177 (1981)
31. S.Miertuš, J.Tomasi. *Chem. Phys.*, **65**, 239 (1982)
32. A.Y.Duben, S. Miertuš. *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 395 (1982)
33. R.Cimiraglia, S.Miertuš, J.Tomasi. *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 286 (1981)
34. R.Bonaccorsi, R.Cimiraglia, J.Tomasi. *J. Comput. Chem.*, **4**, 567 (1983)
35. R.Bonaccorsi, P.Palla, J.Tomasi. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1945 (1984)
36. K.Ja.Burstein. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **153**, 195 (1987)
37. R.Constancial. *Theor. Chim. Acta*, **54**, 123 (1980); **69**, 505 (1986)
38. O.Tapia, O.Josciuski. *Mol. Phys.*, **29**, 1653 (1975)
39. R.Constancial, O.Tapia. *Theor. Chim. Acta*, **48**, 75 (1978)
40. O.Tapia, B.Silvi. *J. Phys. Chem.*, **84**, 2646 (1980)
41. O.Tapia, G.Johannin. *J. Chem. Phys.*, **75**, 3624 (1981)
42. J.E.Sanhuesa, O.Tapia. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **89**, 131 (1982)
43. J.Langlet, P.Claveric, J.Cailet, A.Pulman. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1617 (1988)

44. H.Hochi, S.Sacurai. *J. Chem. Phys.*, **87**, 1107 (1987)
45. H.Hochi, M.Sacurai, R.Chujo. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **180**, 267 (1988).
46. M.Sacurai, H.Hochi, J.Inoul, R.Chujo. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **63**, 1335 (1990)
47. М.В.Базилевский, Д.В.Наполов, Г.Э.Чудинов. *Хим. физика*, **11**, 691 (1992)
48. M.Saunders, G.A.Webb. *J. Mol. Struct.*, **158**, 69 (1987)
49. H.A.Jermier. *J. Chem. Phys.*, **58**, 3524 (1973)
50. A.Botrel, F.Corre, A.Le Benze. *Chem. Phys.*, **75**, 383 (1983)
51. F.Corre. *J. Mol. Struct.*, **86**, 69 (1981)
52. M.Witanowski, W.Sicinska, G.Webb. *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 380 (1989)
53. M.Witanowski, J.Sitkowski, S.Biernat, B.Kamienski, B.Hangin, G.Webb. *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 729 (1987)
54. M.Witanowski, J.Sitkowski, S.Biernat, L.V.Sudha, G.A.Webb. *Magn. Reson. Chem.*, **23**, 748 (1985)
55. M.J.Kamlet, J.L.Abond, R.W.Taft. *Progr. Org. Chem.*, **13**, 485 (1980)
56. T.Takajama, J.Ando, T.Asacura. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **62**, 1233 (1989)
57. С.И.Грызлов, И.П.Гольдштейн. *Журн. физ. химии*, **63**, 1637 (1989)
58. В.Гутман. *Химия координационных соединений в неводных растворах*. Мир, Москва, 1971
59. J.N.Hildebrand, R.Scoff. *The Solubility of Nonelectrolytes*. Dover, New York, 1964
60. В.Н.Левчук, И.И.Шейхет, Б.Я.Симкин, И.В.Дороган. *Журн. структ. химии*, **3**, 75 (1990)
61. Б.Н.Соломонов, А.Н.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **55**, 2529 (1985)
62. А.Н.Федотов, Е.С.Исаева, И.П.Гольдштейн. *Журн. физ. химии*, **65**, 2501 (1991)
63. W.L.Dilling. *J. Org. Chem.*, **31**, 1045 (1966)
64. H. Suzuki. *Electronic Absorbtion Molecules*. Academic Press, New York, 1967
65. O.Exner. *Dipole Moments in Organic Chemistry*. Thieme, Stuttgart, 1975
66. D.Shugar, K.Szczepaniar. *Intern. J. Quantum Chem.*, **20**, 573 (1981)
67. A.J.Duben, S. Miertuš. *Theor. Chim. Acta*, **60**, 327 (1981)
68. A.Calzolari, F.Conti, C.Franconi. *J. Chem. Soc. B*, 555 (1970)
69. W.E.Stewart, T.H.Siddal. *Chem. Rev.*, **70**, 577 (1970)
70. W.T.Raynes, V.A.Raza. *Mol. Phys.*, **20**, 334 (1971)
71. И.П.Гольдштейн, Е.Н.Гурьянова, Т.И.Перепелкова. *Журн. общ. химии*, **42**, 2091 (1972)
72. И.П.Гольдштейн, Т.И.Перепелкова, Е.Н.Гурьянова. *Докл. АН СССР*, **226**, 91 (1976)
73. И.П.Гольдштейн, Э.С.Щербакова, И.А.Мисуркин, Е.Н.Гурьянова. *Физика молекул*, 51 (1980)
74. A.E.Read, F.Weinhold, L.A.Curtiss, D.J.Pochatko. *J. Chem. Phys.*, **84**, 5687 (1986)
75. *Межмолекулярные взаимодействия* (Под ред. Г.Ратайчак, У.Орвил-Томас). Мир, Москва, 1984
76. *Водородная связь* (Под ред. Н.Д.Соколова). Наука, Москва, 1981
77. *Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров* (Под ред. Б.Пюльмана, П.Шустера). Мир, Москва, 1981
78. Л.М.Эпштейн, А.В.Иогансен. *Успехи химии*, **59**, 229 (1990)
79. Z.Sobczys. *J. Mol. Struct.*, **177**, 111 (1988)
80. A.C.Legon, D.J.Millen. *Account Chem. Res.*, **20**, 39 (1987)
81. J.Zipinski. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **201**, 87 (1989)
82. Z.Latajka, S.Sakai, K.Morokuma, H.Ratajczak. *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 464 (1984)
83. Z.Latajka, S.Scheiner, H.Ratajczak. *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 5 (1987)
84. A.Breiz, A.Karpfen, H.Lischka, P.Schuster. *J. Chem. Phys.*, **89**, 337 (1984)
85. U.Bohner, G.Zundel. *J. Phys. Chem.*, **90**, 964 (1986)
86. G.Zundel, Y.Fritsch. *Chemical Physics of Solvation. Part B* (Eds R.R.Dogonadze et al.). Elsevier, Amsterdam, 1986. Chap. 2
87. S.Miertuš, Y.Bartos. *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **48**, 2308 (1980)
88. O.Tapia, F.M.Stamato, J.G.Smeyers. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **123**, 67 (1985)
89. J.E.Sanhueza, O.Tapia. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **131**, 131 (1982)
90. И.П.Гольдштейн, А.Н.Федотов, И.А.Мисуркин. *Журн. общ. химии*, **56**, 40 (1986)
91. И.П.Гольдштейн, О.В.Браверман, И.А.Мисуркин, Е.Н.Гурьянова. *Докл. АН СССР*, **284**, 150 (1985)
92. И.П.Гольдштейн, О.В.Браверман, Ю.В.Подгорный. *Журн. общ. химии*, **55**, 2720 (1985)
93. G.E.Grunwald, S.Higsneith, J.Ting-Po. In *Organic Reactions. Vol.2* (Eds M.Szwarc). Wiley Interscience, New York, 1974. P.448
94. C.F.G.Bottaher. *Theory of Electric Polarization*. Elsevier, Amsterdam, 1952.
95. P.S.Mulliken, W.B.Person. *Molecular Complexes*. Wiley Interscience, New York, 1969
96. И.П.Гольдштейн, С.И.Грызлов, О.В.Браверман. *Докл. АН СССР*, **305**, 890
97. С.И.Грызлов, И.П.Гольдштейн, О.В.Браверман. *Журн. общ. химии*, **60**, 2529 (1990)
98. И.П.Гольдштейн, Л.Д.Хамаганова, А.Н.Федотов, Е.С.Долинина. *Журн. физ. химии*, **65**, 959 (1991)

THE INFLUENCE OF MEDIA POLARITY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND ENERGY OF MOLECULES IN SOLUTIONS

I.P.Goldshtein, E.S.Petrov

L.Ja.Karpov Research Institute of Physical Chemistry

10 Obukha St., 103064 Moscow, Russian Federation, Fax +7 (095)975-2450

Results of recent years' studies of the effect of environment polarity on the states of molecules with different type of chemical bonds in solutions are summarized. The change of the electronic structure and the energies of molecules, variation of physicochemical properties caused by this change, and its role in a number of processes in solution (tautomeric and conformational transformations, nucleophilic substitution and proton transfer) are considered. A special attention is devoted to the new concepts of preferred stabilization of molecular forms or ionic ones of salts and complexes with intermolecular hydrogen bond in media of different polarity.

Bibliography – 98 references.

Received January 18, 1993