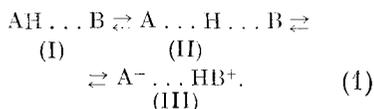


А. А. МАШКОВСКИЙ, С. Е. ОДИНОВ

И.-К. СПЕКТРЫ СИСТЕМ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ И ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 X 1971)

Водородная связь между кислотой R—АН и основанием BR₁ играет существенную роль при процессах переноса протона (п.п.)⁽¹⁾. Было показано⁽²⁻⁵⁾, что п.п. могут наблюдаться в очень сильных Н-связях (ориентировочно 11—15 квал/моль). В зависимости от свойств партнеров АН и В протон занимает ряд положений, оставаясь связанным водородной связью или с атомом А, или с атомом В, так что последовательность стадий, через которые возможны в растворах п.п., можно представить в виде равновесий



В данной работе сообщается об исследовании методом и.-к спектроскопии таких систем карбоновая кислота — основание, в которых возможны п.п. (образование структур II и III), и показано, при каких энергиях Н-связи это возможно. Уксусная, монохлоруксусная (МХУ), дихлоруксусная (ДХУ), трихлоруксусная (ТХУ) и трифторуксусная (ТФУ) кислоты и основания — диметилсульфоксид (ДМСО), пиридин и триэтиламин (ТЭА) представляют собой удобные объекты исследования реакции (1), так как эти кислоты с ДМСО образуют сильные Н-комплексы без п.п.^(3, 6), а с аминами образуют соли⁽⁷⁾.

Как показано исследование спектров, комплексы 1—3, 6, 7, 11, 16, 17 (нумерация соответствует рис. 2) имеют структуру I. Они имеют характерное поглощение для ν (C=O) при 1740 ± 20 см⁻¹ (рис. 1а) и три широкие полосы с максимумами при 2800, 2500 и 1900 см⁻¹, принадлежащие валентному колебанию ν (ОН) кислоты. Эти три широких максимума (полосы А, В, С⁽²⁾) весьма характерны для сильных Н-связей и обусловлены сильнейшими ферми-резонансными возмущениями колебаний ν (ОН), принадлежащих комплексу 1^(6, 8). Комплексы 12—15 имеют структуру III, так как в их спектрах (рис. 1б) исчезает полоса ν (C=O) и появляются полосы 1310 ± 20 и 1655 ± 30 см⁻¹, характерные для карбоксилатного иона COO⁻, а вместо полос А, В, С появляется широкая полоса с максимумом около 2400 см⁻¹, принадлежащая колебанию протона в ...HN⁺. И.-к. спектры комплексов 4, 8 (рис. 1в) отличаются от спектров комплексов, имеющих структуру I и III. Они дают лишь слабое поглощение в об-

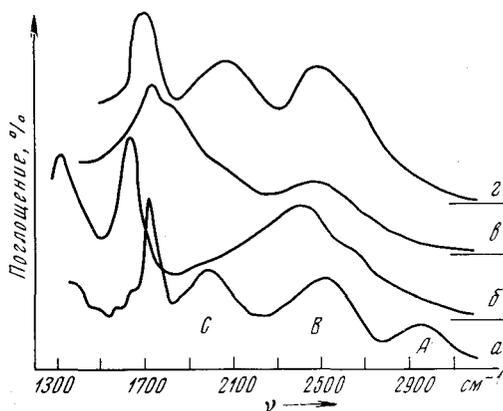


Рис. 1. Примеры и.-к. спектров систем с водородной связью и переносом протона: а — № 11, б — № 12, в — № 4, г — № 10 (нумерацию см. рис. 2)

ласти 2500 см^{-1} и широкое поглощение в области 1700 см^{-1} , сливающееся с размытой полосой $\nu(\text{C}=\text{O})$. Спектры такого типа отмечались в литературе (⁴, ⁵) и их относят к комплексам с симметричной водородной связью II. В особую группу можно выделить спектры комплексов 9 и 10 (рис. 1а). Для них характерны две полосы поглощения с максимумами при 2100 и 2500 см^{-1} и присутствие широкой полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, частота которой имеет промежуточное значение между частотами $\nu(\text{COO}^-)$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$, принадлежащим комплексам III и I соответственно. По силе водородной связи этот тип комплексов занимает промежуточное положение между II и III типом. Вероятно, такой тип спектров принадлежит комплексам с несим-

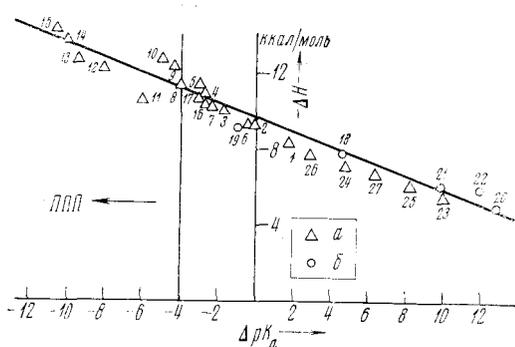


Рис. 2. Зависимость между энергией водородной связи и ΔpK_a H-комплексов карбоновых кислот (а) и фенола (б). 1—15 — уксусная, МХУ, ДХУ, ТХУ, ТФУ кислоты соответственно; 1—5 — с ДМСО; 6—10 — с пиридином; 11—15 — с ТЭА; 16, 17 — ТХУ и ТФУ с пиридином в СС1; 18—22 — фенол с пиридином, ТЭА, диоксаном, диметилформамидом (DMFA), тетрагидрофураном; 23—25 — уксусная кислота с ацетоном, DMFA, диэтиловым эфиром; 26, 27 — МХУ с DMFA, диэтиловым эфиром. Значения $-\Delta H$ для фенола взяты из работы (¹²)

метричной водородной связью с двойным минимумом, а появление двух полос обусловлено расщеплением уровней в результате туннелирования протона. На это также указывает тот факт, что при помещении системы (кислота — основание) в сильно полярную среду — тетраметилсульфон ($\mu = 4,7\text{ D}$) — этот тип спектра переходит в спектр, характеризующий структуру III*.

Так как энтальпия H-связи ($-\Delta H$) является энергетической характеристикой партнеров АН и В при образовании H-комплексов, она выбрана нами в качестве количественной меры способности АН и В к п.п. в реакции (1). Энтальпии исследуемых H-комплексов вычислялись по правилу факторов (¹⁰), которое хорошо выполняется для H-комплексов карбоновых кислот и фенола (⁶). Сопоставление энтальпий исследованных H-комплексов и их и.к. спектров показывает, что п.п. наблюдается, когда энергия H-комплекса 1 превышает 11 ккал/моль. Когда $-\Delta H$ будет достигать величины 13 ккал/моль и более, равновесия (1) полностью сдвигаются в сторону образования ионных пар III. Разность между $-\Delta H$ H-комплексов 1, в которых обнаруживается начало образования ионных пар III, и $-\Delta H$, при котором равновесия (1) полностью сдвигаются в сторону III, составляет ~ 3 ккал/моль. Эта величина хорошо согласуется с данными работы (¹¹), в которой экспериментально была измерена только разность энергий комплексов I и III, составляющая $3,6 \pm 0,8$ ккал/моль. Для тех H-комплексов, и.к. спектры которых указывают на симметричную водородную связь и возможное туннелирование протона, значение $-\Delta H$ составляет в среднем 12 ккал/моль.

Если в реакции п.п. $\text{RAH} + \text{BR}_1 \rightleftharpoons \text{RA}^- + \text{HB}^+\text{R}_1$ меняется только R или R_1 , то, как показано в (¹), логарифм константы этой реакции линейно связан с энергией водородной связи ($\lg K = a + b\Delta H$) и является логарифмом константы диссоциации кислоты (pK_a^{AH}) или протонированного основания ($pK_a^{\text{HB}^+}$) в воде, соответственно. В случае переменных и R и R_1 константа реакции п.п. $K = K_a^{\text{AH}} / K_a^{\text{HB}^+}$, а $\lg K \equiv \Delta pK_a = a' + b'\Delta H$,

* Благодаря ориентационной поляризации среды переход от структуры II к структуре III будет более вероятен (⁴, ⁹).

где $\Delta pK_a = pK_a^{AH} - pK_a^{HB^+}$. Это соотношение хорошо выполняется для всего известного интервала энергий водородной связи (рис. 2) и имеет вид

$$\Delta pK_a = -2,86\Delta H + 27,6. \quad (2)$$

Подставляя значения $-\Delta H$ в уравнение (2), можно определить, при каких ΔpK_a для различных кислот и оснований возможен п.п.п. Как видно из рис. 2, п.п.п. должен наблюдаться, когда $\Delta pK_a < -4$. Аналогичные результаты были получены Джонсоном и Румоном⁽⁴⁾ ($\Delta pK_a \sim -3,7$) при исследовании кристаллических Н-комплексов замещенных бензойной кислотой и пиридина, что косвенно подтверждает найденные нами значения $-\Delta H$, при которых возможны п.п.п.

Институт биологически активных веществ
Дальневосточного научного центра
Академии наук СССР
Владивосток

Поступило
18 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Соколов, УФН, 57, 2, 205 (1955). ² Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, М., 1971. ³ D. Hadzi, N. Kobilagov, J. Chem. Soc. A, 1966, 439. ⁴ S. L. Johnson, K. A. Bumon, J. Phys. Chem., 69, 1, 74 (1965). ⁵ H. H. Mills, J. C. Speakman, Proc. Chem. Soc., 1963, 216. ⁶ С. Е. Одинокоев, А. В. Иогансен, А. К. Дзизенко, Журн. прикл. спектроскоп., 14, 3, 418 (1971). ⁷ G. W. Smith, M. C. Vitoria, J. Chem. Soc. A, 1968, 2468. ⁸ С. Е. Одинокоев, Автореф. кандидатской диссертации, МГУ, 1970. ⁹ M. Couzi, Thèse, Bordeaux, 1970. ¹⁰ А. В. Иогансен, Теоретич. и эксп. химия, 7, 3, 302 (1971). ¹¹ Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов и др., ДАН, 193, № 5, 1065 (1970). ¹² Б. В. Рассадин, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1969.