

УДК 541.579.9

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. П. ГОЛЬДШТЕЙН, Т. И. ПЕРЕПЕЛКОВА, Е. Н. ГУРЬЯНОВА,
академик К. А. КОЧЕШКОВ

ПОЛЯРНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

В последние годы все большее признание находит представление о том, что силы переноса заряда вносят существенный вклад в энергию образования межмолекулярных водородных связей (¹⁻³). Квантовохимические расчеты ab initio показывают, что механизм образования межмолекуляр-

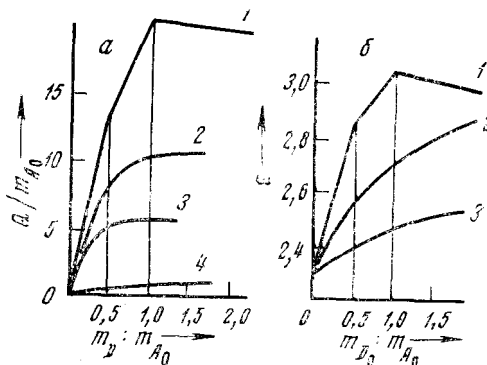
Таблица 1

Дипольные моменты и энтальпии образования комплексов с Н-связью:

Комплекс	μ_K	$-\Delta H_K^0$	$\mu_{ДА}$	$-\Delta H_{ДА}$
$CF_3COOH \cdot (C_2H_5)_3N$	7,55	21,6	5,7	26,0
$CF_3COOH \cdot (C_3H_7)_3N$	8,38	21,3	6,5	25,7
$CF_3COOH \cdot (C_4H_9)_3N$	8,66	21,3	6,8	25,7
$CF_3COOH \cdot (CH_3)_2NC_6H_{11}$	7,38	22,4	5,4	26,8
$CF_3COOH \cdot C_5H_5N$	6,92	14,0	3,6	18,4
$CCl_3COOH \cdot (C_2H_5)_3N$	7,46	21,1	5,4	26,3
$CCl_3COOH \cdot (C_3H_7)_3N$	8,19	20,3	6,1	25,5
$CCl_3COOH \cdot (C_4H_9)_3N$	8,82	20,1	6,7	25,3
$CCl_3COOH \cdot (C_5H_{11})_3N$	9,04	19,5	7,0	24,7
$CCl_3COOH \cdot (CH_3)_2NC_6H_{11}$	7,45	20,4	5,2	25,6
$CBu_3COOH \cdot (C_2H_5)_3N$	7,56	18,5	5,6	24,0
$CHCl_2COOH \cdot (C_2H_5)_3N$	7,28	16,9	5,8	21,7
$CH_2ClCOOH \cdot (C_2H_5)_3N$	6,71	13,2	4,5	17,6
$CH_2ClCOOH \cdot C_5H_5N$	4,80	5,9	1,1	10,3
$CH_3BrCOOH \cdot (C_2H_5)_3N$	6,84	12,2	4,7	16,9
$CH_2JCOOH \cdot (C_2H_5)_3N$	6,66	11,6	4,7	16,6
$CH_3COOH \cdot (C_2H_5)_3N$	3,61	6,2	3,5	11,6
$CH_3COOH \cdot (C_4H_9)_3N$	3,80	4,7	3,7	11,1
$C_6H_5COOH \cdot (C_2H_5)_3N$	4,43	8,0	3,9	14,0
$C_6H_5COOH \cdot (C_3H_7)_3N$	4,28	6,9	3,8	12,9
$CCl_3COOH \cdot (C_4H_9)_2O$	3,60	4,1	1,3	9,3
$CCl_3COOH \cdot C_4H_9O$	4,43	5,6	1,8	10,8
$CF_3COOH \cdot (C_4H_9)_2O$	4,67	5,4	2,3	9,8
$CF_3COOH \cdot C_4H_8O$	4,84	6,2	1,9	10,6
$C_6H_5OH \cdot (C_2H_5)_3N$	2,96 (¹⁰)	7,8 (¹¹)	0,8	7,8
$C_6H_5OH \cdot C_5H_5N$	4,30 (¹²)	7,2 (¹³)	0,8	7,2
$n-NO_2C_6H_4OH \cdot (C_2H_5)_3N$	7,55	9,7	2,4	9,7
$n-ClC_6H_4OH \cdot (C_2H_5)_3N$	4,60	9,9	1,7	9,9
$n-ClC_6H_4OH \cdot C_5H_5N$	5,06	9,4	1,1	9,4
$n-BrC_6H_4OH \cdot (C_2H_5)_3N$	4,30	10,0	1,5	10,0
$n-BrC_6H_4OH \cdot C_5H_5N$	5,30	8,0	1,1	8,0
$m-CH_3C_6H_4OH \cdot C_5H_5N$	4,46 (¹⁴)	5,4 (¹⁴)	1,0	5,4
$3,4-(CH_3)_2C_6H_3OH \cdot (C_2H_5)_3N$	3,84	7,8	1,8	7,8
$3,4-(CH_3)_2C_6H_3OH \cdot C_5H_5N$	4,60	7,0	1,2	7,0
$2,6-(CH_3)_2C_6H_3OH \cdot (C_2H_5)_3N$	3,12	5,8	1,0	5,8
$2,6-(CH_3)_2C_6H_3OH \cdot C_5H_5N$	4,72	7,5	1,3	7,5
$C_6H_5OH \cdot C_4H_8O$	3,20 (¹⁶)	5,2 (²⁰)	0,6	5,2
$C_6H_5OH \cdot (CH_3)_2CO$	3,79 (¹⁶)	5,7 (¹⁷)	0,9	5,7
$C_6H_5CH_2OH \cdot C_5H_5N$	4,23 (¹⁴)	4,5 (¹⁸)	0,8	4,5
$C_6H_{11}OH \cdot C_5H_5N$	4,23 (¹⁴)	4,0 (¹⁸)	0,8	4,23
$CH_3OH \cdot (C_2H_5)_3N$	2,66 (¹⁹)	5,4 (¹⁵)	0,5	5,4
$n-C_4H_9OH \cdot (C_2H_5)_3N$	2,51 (¹⁷)	4,9 (¹⁸)	0,4	4,9

ных Н-связей принципиально ничем не отличается от образования координационных связей в комплексах донорно-акцепторного типа (⁴). Ранее, для молекулярных комплексов типа $\pi\nu$ и $\pi\sigma$ некоторыми из нас была установлена (⁵) линейная зависимость энергии образования ($-\Delta H_{\text{ДА}}$, ккал/моль) от степени переноса заряда ($\mu_{\text{ДА}}/er_{\text{ДА}}$, где $\mu_{\text{ДА}}$ и $r_{\text{ДА}}$ — диполь-

Рис. 1. Экспериментальные кривые калориметрического титрования (а) в системах: 1 — $\text{CCl}_3\text{COOH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 2 — $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 3 — $2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ и кривые диэлектрического титрования (б) в системах: 1 — $\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 2 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + 2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$



ный момент и длина ДА-связи, e — заряд электрона). Для комплексов, энергия образования которых не превышает ≈ 30 ккал/моль, прямая описывается уравнением:

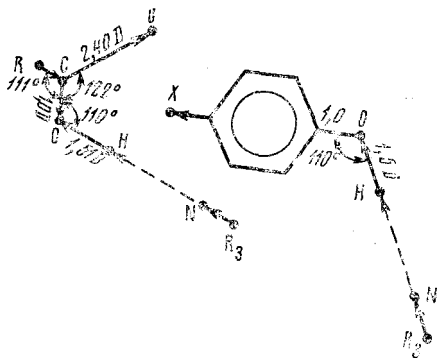
$$-\Delta H_{\text{ДА}} = 35,3 \mu_{\text{ДА}} / er_{\text{ДА}}. \quad (1)$$

Из этой зависимости следует вывод, что силы переноса заряда вносят основной вклад в стабилизацию достаточно прочных комплексов ДА-типа.

В данной работе сделана попытка выявить роль сил переноса заряда в образовании комплексов с водородной связью. Результаты измерений

дипольных моментов (μ_k , D) методом диэлектрического титрования (^{6, 9}), и теплот образования ($-\Delta H_k^0$, ккал/моль) методом калориметрического титрования (⁷⁻⁹) широкого круга комплексов карбоновых кислот и фенолов с аминами и эфирами в бензольных и октановых растворах при 25° приведены в табл. 1. На рис. 1 приведены типичные кривые в координатах $Q/m_{A_0} - m_{D_0}/m_{A_0}$ и $\epsilon - m_{D_0}/m_{A_0}$, где Q — количество выделившегося тепла, ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора, m_{A_0} и m_{D_0} — число молей кислоты и донора в растворе, соответственно. Тщательная обработка данных (⁶⁻⁹) показала, что в большинстве исследованных систем наряду с комплексами 1:1 образуются и комплексы 2:1.

Рис. 2. Векторная схема расположения диполей в молекулах комплексов карбоновых кислот и фенолов



ная обработка данных (⁶⁻⁹) показала, что в большинстве исследованных систем наряду с комплексами 1:1 образуются и комплексы 2:1.

Исходя из экспериментальных величин μ_k и $-\Delta H_k^0$ комплексов 1:1 мы оценили дипольные моменты $\mu_{\text{ДА}}$ и энтальпии образования $-\Delta H_{\text{ДА}}$ водородных связей (табл. 1). Величины $\mu_{\text{ДА}}$ оценивались в приближении метода векторной аддитивности. Используемые в расчетах значения валентных углов и дипольных моментов связей указаны на рис. 2. При оценке энтальпий образования Н-связей в комплексах карбоновых кислот вводилась поправка на энергии разрыва димеров кислот. Для комплексов фенолов энтальпия образования водородных связей принималась равной

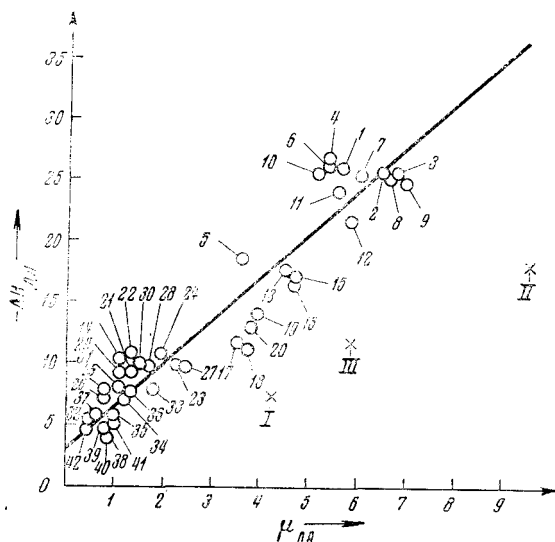


Рис. 3. Зависимость $-\Delta H_{\text{да}} - \mu_{\text{да}}$ для комплексов с межмолекулярной водородной связью

ко высокий коэффициент корреляции, равный 0,96, показывает, что с достаточно большой достоверностью можно говорить о наличии прямолинейной зависимости между дипольными моментами и энтальпиями образования межмолекулярных Н-связей (уравнение (2)). Тот факт, что на одну прямую укладываются данные, относящиеся к разнообразным комплексам, энтальпии образования которых лежат в интервале $\sim 5-25$ ккал/моль, свидетельствует об общем характере найденной зависимости. В первом приближении можно считать, что в связях типа $R-O-H \leftarrow D$ заряд локализован в основном на атоме кислорода гидроксильной группы (¹⁻⁴). В таком случае за $r_{\text{да}}$ можно принять величину, близкую к сумме ковалентных радиусов $O-H \leftarrow N$ и $O-H \leftarrow O$. Для всех комплексов мы приняли $r_{\text{да}}$ одинаковым и равным 2,1 Å (что на 5-10% больше суммы ковалентных радиусов). В этом приближении уравнение прямой рис. 3 в координатах $-\Delta H_{\text{да}} - \mu_{\text{да}} / er_{\text{да}}$ примет вид:

$$-\Delta H_{\text{да}} = 34,6 \frac{\mu_{\text{да}}}{er_{\text{да}}} + 3,1. \quad (3)$$

Сопоставление уравнений (1) и (3) показывает, что тангенсы углов наклона к оси абсцисс прямых, соответствующих этим уравнениям, совпадают в пределах доверительного интервала $34,6 + 3,1$ (95% вероятность). Такое совпадение, по-видимому, не случайно. Теоретически линейная зависимость энтальпии образования донорно-акцепторной связи от степени переноса заряда описывается уравнением (⁵)

$$-\Delta H_{\text{да}} = \frac{h\nu}{A} \frac{\mu_{\text{да}}}{er_{\text{да}}}, \quad (4)$$

где $h\nu$ — энергия полосы переноса заряда; A — параметр, зависящий от условий перекрывания орбиталей, принимающих участие в образовании ДА-связей.

Согласно соотношению (4), тангенс угла наклона прямой $-\Delta H_{\text{да}} - \mu_{\text{да}} / er_{\text{да}}$ равен отношению энергии полосы переноса заряда к параметру A , что имеет определенный физический смысл. Зная величину $h\nu / A \approx 35$ ккал/моль $\approx 1,5$ эв и значение параметра A для данного комплекса, можно найти положение полосы переноса заряда в электронном спектре этого комплекса (⁵). Согласно предварительным расчетам, поло-

энтальпии образования комплекса. Параметры разных комплексов, нанесенные на график в координатах $-\Delta H_{\text{да}} - \mu_{\text{да}}$ (рис. 3), достаточно хорошо укладываются на одну общую прямую (номера точек соответствуют номерам комплексов в табл. 1). Уравнение прямой, найденное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$-\Delta H_{\text{да}} = 3,43 \mu_{\text{да}} + 3,31. \quad (2)$$

Несомненно, что проведенная оценка прочности и полярности водородных связей весьма приближена. Этим в первую очередь объясняется заметный разброс точек (рис. 3). Одна-

сы переноса заряда рассматриваемых комплексов с межмолекулярной Н-связью должны располагаться в глубоком ультрафиолете, ниже 200 мμ. Очевидно, поэтому их не обнаруживают в доступной эксперименту области электронных спектров.

Аналогичный характер зависимости $-\Delta H_{\text{дл}} - \mu_{\text{дл}}/e r_{\text{дл}}$ для комплексов с Н-связью, с одной стороны, и типичных электронодонорно-акцепторных комплексов — с другой, можно рассматривать как экспериментальное подтверждение правильности вывода, что нет принципиальной разницы в природе сил, приводящих к образованию этих комплексов. Уравнение (3) отличается от (1) постоянным членом $3,1 \pm 1,1$ ккал/моль. Возможно, что появление этого члена в уравнении (3) связано с недостаточной точностью оценки параметров $\mu_{\text{дл}}$, $r_{\text{дл}}$ и $\Delta H_{\text{дл}}$ комплексов с Н-связью. Однако не исключена возможность, что этот член характеризует вклад отличных от переноса заряда сил в энергию образования водородных связей, например сил ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Необходимо отметить, что заметное отклонение экспериментальных точек (превышающее стандартные отклонения) от прямой $-\Delta H_{\text{дл}} - \mu_{\text{дл}}$ (рис. 3), в свою очередь, может служить источником ценной информации о характере внутримолекулярных взаимодействий в молекулах исходных компонентов. Так, например, энергия образования комплексов N-метилдифениламина с трихлоруксусной кислотой (рис. 3, точка I), триэтиламина с 2,4,6-тринитрофенолом (точка II) и триэтиламина с 2,4,6-tribромфенолом (точка III) оказались значительно ниже, чем следовало ожидать в соответствии с величинами их дипольных моментов. В первой системе снижение $-\Delta H_{\text{дл}}$ обусловлено затратой энергии на разрыв $\pi\pi$ -сопряжения в молекуле ароматического амина при комплексообразовании, во второй и третьей — затратой энергии на разрыв внутримолекулярных Н-связей в молекулах фенолов. Таким образом, по отклонению ординат точек, относящихся к того рода системам, от прямой $\Delta H_{\text{дл}} - \mu_{\text{дл}}$ можно оценить энергию $\pi\pi$ -сопряжения или энергию внутримолекулярных водородных связей. Энергия $\pi\pi$ -сопряжения в молекулах N,N-диметилаанилина и N-метилдифениламина, найденная по данным $-\Delta H_{\text{дл}}$ и $\mu_{\text{дл}}$ комплексов этих доноров с трихлор- и трифторуксусной кислотами, оказалась ~ 10 и ~ 18 ккал/моль соответственно. Эти величины хорошо согласуются со значениями, полученными для тех же доноров методом комплексообразования с галогенидами металлов III группы (2). Это еще раз подтверждает общность закономерностей межмолекулярного взаимодействия при образовании комплексов с Н-связями и обычных комплексов донорно-акцепторного типа.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
22 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Bratož, Adv. quant. Chem., 3, 209 (1967). ² Y. N. Marrel, Chem. in Brit., 5, 107 (1969). ³ K. Toyada, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 1767 (1969). ⁴ P. A. Kollman, L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 92, 6101 (1970); J. Chem. Phys., 52, 5085 (1970).
- ⁵ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Харламова, Е. Н. Гурьянова, ЖОХ, 38, 1984 (1968). ⁶ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова и др., Теоретич. и эксп. хим., 6, 634 (1970). ⁷ Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн и др., V Всесоюз. конф. по калориметрии (расширенные тез.), МГУ, 1971, стр. 460. ⁸ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, И. Р. Карпович, ЖФХ, 39, 932 (1965).
- ⁹ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Теоретич. и эксп. хим., 7, 542 (1971).
- ¹⁰ Т. Ратайчик, Л. Собчик, ЖСХ, 6, 262 (1965). ¹¹ T. Gramstad, Acta chem. scand., 16, 807 (1962). ¹² R. L. Bishop, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1964, 6100.
- ¹³ E. Arnett, T. S. S. von R. Murey, P. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 89, 5955 (1967). ¹⁴ A. Bhanamathi, Indian J. Pure and Appl. Chem., 3, 337 (1965).
- ¹⁵ A. Kolbe, Zs. Phys. Chem., N. F., 58, 75 (1968). ¹⁶ C. Pignet, H. Lambroso, C. R., C, 262, 1221 (1966). ¹⁷ W. C. Duer, G. L. Bertrand, J. Am. Chem. Soc., 92, 2587 (1970). ¹⁸ Th. Clerbaux, Ph. Duterme et al., J. chim. phys., 64, 1326 (1967). ¹⁹ L. Lambert, Th. Zeegers-Huyskens, J. chim. phys., 60, 435 (1963). ²⁰ R. West, L. Powell et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 2588 (1964). ²¹ I. P. Romm, E. N. Guryanova, K. A. Kochechkov, Tetrahedron, 25, 2455 (1969).