

УДК 541.572:543.422.25

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Е. ОДИНОКОВ, А. А. МАШКОВСКИЙ, А. К. ДЗИЗЕНКО

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ЭНТАЛЬПИЕЙ Н-КОМПЛЕКСА А — Н...В
И ИЗМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА ПРОТОНА
В СПЕКТРАХ П. М. Р.

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 X 1974)

Межмолекулярные взаимодействия, обусловленные водородной связью ($R-AH+BR_1 \leftrightarrow R-AH \dots BR_1$), как известно, вызывают смещение сигнала протона А-Н-группы (δ_H) в спектрах п.м.р. в сторону меньших значений напряженности магнитного поля и значительное увеличение в и.-к. спектрах интегральной интенсивности (A_0) валентного колебания ν (АН). При этом изменение δ_H и A_0 определяется локальным взаимодействием групп А-Н и В молекул $R-AH$ и BR_1 донорно-акцепторного характера и определяется величиной переноса заряда ($\Delta\mu_{ДА}$) от А к В (1^{-3}). В свою очередь, $\Delta\mu_{ДА}$ аддитивно связана с энтальпией ($-\Delta H$) образования Н-комплекса (3), что подтверждает существование зависимости между

Таблица 1

Химические сдвиги гидроксильных протонов и приращения интенсивности валентного ν (ОН) колебания Н-комплексов карбоновых кислот

№№ п.п.	Кислота+основание	δ , м.д.	$\frac{\Delta A^{1/2} \cdot 10^{-2}}{\nu^{1/2} \cdot \text{МОЛЬ}^{-1/2} \cdot \text{СМ}^{-1}}$
1	Мономер кислоты	4,90 *	—
2	Бензойная + C_6H_6	6,17	0,62 **
3	ТХУ + $(C_6H_5)_2O$	7,42	1,26 **
4	Уксусная + CH_3CN	8,42	1,56
5	Уксусная + $(CH_3)_2CO$	10,60	1,87
6	Уксусная + $(CH_2)_4O_2$	10,10	1,91
7	МХУ + CH_3CN	9,60	2,05
8	Димер кислоты (среднее)	12,18	2,12
9	Бензойная + $(CH_3)_2SO$	11,46	2,96
10	ТХУ + CH_3CN	11,10	2,51
11	ТФУ + CH_3CN	11,24	2,69
12	МХУ + $(CH_3)_2SO$ в CCl_4	12,30	3,09
13	МХУ + C_5H_5NO в CH_2Cl_2	13,94	3,86
14	ТХУ + $(CH_3)_2SO$ в CCl_4	14,10	3,73
15	ТФУ + $(CH_3)_2SO$ в CCl_4	14,30	3,77
16	Бензойная + C_5H_5N в CCl_4	15,82	3,86
17	МХУ + $(CH_3)_2C_5H_5N$	16,85	4,53
18	МХУ + C_5H_5N в CCl_4	17,10	4,58
19	ТХУ + C_5H_5NO в CH_2Cl_2	17,17	5,11
20	ТХУ + $(CH_3)_3C_5H_5NO$ в CCl_4	18,04	5,23
21	ТФУ + $(CH_3)_3C_5H_5NO$ в CCl_4	18,92	5,50

Примечание. Химические сдвиги отсчитывали от тетраметилсилана.

* Взято из работы $^{(3)}$; ** интенсивности оценены по правилу факторов $^{(5)}$; МХУ, ТХУ, ТФУ — монохлор-, трихлор-, трифтор-уксусные кислоты, соответственно.

приращением корня квадратного из интенсивности $\nu(\Delta H) (\Delta A^{1/2} = A_{\text{ромбл}}^{1/2} - A_{\text{своб}})$ и $-\Delta H$ (⁴⁻⁷), названной правилом интенсивности

$$-\Delta H = 2,91 \cdot 10^{-2} \Delta A^{1/2}, \quad (1)$$

во всем исследованном интервале изменений $-\Delta H$ (до 16 ккал/моль). Зависимость между $-\Delta H$ и $\Delta\mu_{\text{да}}$ предполагает, аналогично соотношению (1), взаимосвязь величин $-\Delta H$ и δ_{H} . Очевидно, следует сопоставить с $-\Delta H$ изменения δ_{H} , обусловленные только водородной связью ($\Delta\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{H}(\text{связ})} - \delta_{\text{H}(\text{своб})} - \delta_{\text{B}}$, где δ_{B} — химический сдвиг протона за счет анизотропии BR_1).

Руководствуясь указанными соображениями, мы сопоставили измеренные величины $\Delta\delta_{\text{H}}$ и $\Delta A^{1/2}$ для Н-комплексов карбоновых кислот в широком диапазоне изменений ΔrK_a . Это позволило выявить линейную зависимость между указанными величинами, а в силу (1) и между $\Delta\delta_{\text{H}}$ и $-\Delta H$, в широком интервале их изменений, вплоть до переноса протона к основанию BR_1 ($-\Delta H \sim 15-16$ ккал/моль). При этом зависимость между $\Delta\delta_{\text{H}}$ и $-\Delta H$ остается справедливой для Н-комплексов спиртов, фенола и N—H кислот.

На возможность существования линейной зависимости между $\Delta\delta_{\text{H}}$ и $-\Delta H$ указывалось в работах (⁸⁻¹³). Однако авторы этих работ рассматривали отдельный класс Н-комплексов (фенола или спиртов) при небольших изменениях $-\Delta H$ и без учета величин $\delta_{\text{H}(\text{своб})}$ или δ_{B} , что, естественно, не могло привести к выявлению общего характера зависимости изменения δ_{H} от энтальпии ассоциации.

Спектры п.м.р. исследованных Н-комплексов (см. табл. 1) регистрировали на приборах высокого разрешения ZKR-60 и Bruker NH-90E. Точность измерения химического сдвига гидроксильного протона составляла ± 3 гц. Химические сдвиги считывали в шкале δ .

На величину наблюдаемого химического сдвига протона в Н-комплексах карбоновых кислот большое влияние оказывает их самоассоциация. Особенно это относится к тем Н-комплексам, для которых $|-\Delta H| < |-\Delta H|_{\text{димер}}$. Влияние самоассоциации можно устранить либо используя сильные основания BR_1 , либо измеряя химические сдвиги только в бинарных растворах (основание — кислота) при возможно меньших значениях концентрации кислоты. При образовании Н-комплексов состава 1:1 не должно наблюдаться зависимости $\delta_{\text{H}(\text{связ})}$ от концентрации кислоты, что и было подтверждено экспериментально при исследовании Н-комплекса фенол-диметилсульфоксид (¹⁴). Нами установлено, что для Н-комплексов карбоновых кислот с $|-\Delta H| > |-\Delta H|_{\text{димер}}$ значение δ_{H} остается постоянным при соотношении кислота — основание 1:2 и более даже в растворах CCl_4 . Для Н-комплексов с $|-\Delta H| < |-\Delta H|_{\text{димер}}$ значения δ_{H} могут быть определены только экстраполяцией к нулевой концентрации кислоты. Следует отметить, что незначительное присутствие H_2O в растворах также оказывает сильное влияние на наблюдаемую величину δ_{H} Н-комплекса*.

* Особенно это относится к сильным Н-комплексам, где наличие $\sim 3\%$ H_2O приводит к уменьшению δ_{H} на ~ 3 м.д. Поэтому приготовление образцов производили в боксе, в среде инертного газа.

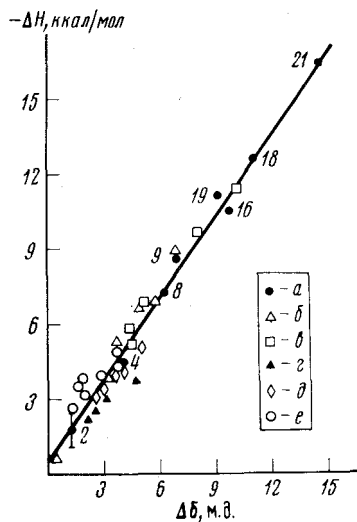


Рис. 1. Зависимость изменения химического сдвига протонов O—H- и N—H-групп от энергии водородной связи Н-комплексов карбоновых кислот (а), цифры соответствуют номерам в табл. 1: фенола (б) (⁸, ⁹), спиртов (в) (¹⁰); NH_3 (г) и HNCO (д) (¹¹); пиррола (е) (¹²).

Измеренные значения δ_{H} Н-комплексов карбоновая кислота — основание 1:1 приведены в табл. 1. Как видно из данных этой таблицы, изменения $\delta_{\text{H}}(\text{свнз})$ охватывают большую область от 4,9 до $\sim 19,0$ м.д., почти в два раза расширяя область изменения $\delta_{\text{H}}(\text{свнз})$, известную из исследований Н-комплексов спиртов и фенола (⁸⁻¹³). Используя данные таблицы, мы сопоставили величины $\Delta A^{1/2}$ и $\Delta\delta$. Во всех случаях при вычислении $\Delta\delta$ учитывали влияние анизотропии молекулы основания (эта величина не превышает $\pm 1,1$ м.д. (¹⁵)), а также значение $\delta_{\text{H}}(\text{своб})$, которое для карбоновых кислот взято равным 4,9 м.д. (¹⁶). Вычисленная по методу наименьших квадратов, эта зависимость имеет вид

$$\Delta A^{1/2} = 0,41 \cdot 10^2 \Delta\delta. \quad (2)$$

(коэффициент корреляции 0,996).

Линейная зависимость (2) предполагает существование столь же широкой и общей зависимости между $-\Delta H$ и $\Delta\delta$ в силу справедливости (1). К сожалению, для Н-комплексов карбоновых кислот нельзя столь широко сопоставить величины $\Delta\delta$ и $-\Delta H$, так как в литературе имеется ограниченное количество прямых измерений энтальпии ассоциации. Однако с привлечением данных по Н-комплексам спиртов, фенола и N—H кислот, зависимость между этими величинами хорошо описывается линейным соотношением во всем известном интервале изменения $-\Delta H$ и $\Delta\delta$. Уравнение прямой, изображенной на рис. 1, получено по методу наименьших квадратов и имеет вид (коэффициент корреляции 0,961)

$$-\Delta H = 1,11\Delta\delta + 0,49. \quad (3)$$

Зависимости (2) и (3), несомненно, представляют интерес с точки зрения определения параметров $-\Delta H$, A_0 и δ_{H} , если известен хотя бы один из них. Следует отметить, что в рамках существующих теорий (^{17, 18}) объяснить такие большие изменения δ_{H} в Н-комплексах пока не удается. Вероятно, при теоретическом рассмотрении изменения δ_{H} в Н-комплексах необходимо одновременно учитывать s -орбиты электрона атома водорода и $2p$ -орбиты неподеленной пары электронов атома В, взаимодействие которых и определяет влияние степени переноса заряда от А к В на характер экранирования ядра атома водорода. В случае перехода протона к молекуле основания доминирующее влияние будут оказывать $2p$ -электроны, что должно приводить к уменьшению наблюдаемой величины δ_{H} в ионных парах $A^- \dots H-B^+$. Предварительные результаты исследования δ_{H} , полученные нами для Н-комплексов с ионной структурой, подтверждают это предположение.

Тихоокеанский институт биоорганической химии
Дальневосточного научного центра
Академии наук СССР
Владивосток

Поступило
2 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Соколов, УФН, т. 57, 2, 205 (1955). ² Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, М., 1973. ³ И. П. Гольдштейн, Т. И. Перепелкова и др., ДАН, т. 207, № 3, 636 (1972). ⁴ А. В. Иогансен, ДАН, т. 164, № 3, 610 (1965). ⁵ А. В. Иогансен, Автореф. докт. дисс., М., 1969. ⁶ С. Е. Одинокоев, А. В. Иогансен, Журн. прикл. спектроскоп., т. 14, 6, 1076 (1971). ⁷ А. А. Машковский, В. П. Глазунов, С. Е. Одинокоев, Журн. прикл. спектроскоп., т. 20, 5, 852 (1974). ⁸ D. P. Eytan, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 1617 (1966). ⁹ F. L. Slejko, R. S. Drago, Inorg. Chem., v. 12, 176 (1973). ¹⁰ K. F. Purcell, J. A. Stikeleather, S. D. Brunk, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 4019 (1969). ¹¹ J. Nelson, R. Spratt, S. Nelson, J. Chem. Soc. A, 1970, 583. ¹² F. L. Slejko, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 6935 (1973). ¹³ N. Muller, O. R. Huges, J. Phys. Chem., v. 70, 3975 (1966). ¹⁴ Л. К. Скрунц, Б. А. Геллер, Теорет. и эксп. хим., т. 9, 219 (1973). ¹⁵ G. Socrates, Trans. Farad. Soc., v. 63, 1083 (1967). ¹⁶ Л. Л. Кимтис, Г. А. Ионайтис, М. Э. Балявичус, Литовск. физ. сб., т. 10, 959 (1970). ¹⁷ И. В. Александров, Теория ядерного магнитного резонанса, «Наука», 1964. ¹⁸ Д. Попп, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962.