

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Костин Михаил Александрович

**ЯМР И ИК СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
С УЧАСТИЕМ ГРУППЫ P=O**

Научная специальность 1.3.6. Оптика

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Петр Михайлович Толстой

Санкт-Петербург

2024

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Водородная связь: характеристики, главные методы исследования	13
1.1. Определение водородной связи.....	13
1.2. Главные методы исследования водородных связей	17
Прямые методы исследования геометрии и энергии	18
Косвенные методы исследования: корреляция энергии и геометрии	23
Косвенные методы исследования: ЯМР спектроскопия.....	25
Косвенные методы исследования: ИК спектроскопия.....	30
1.3. Группа P=O. Фосфиноксиды.....	33
Глава 2. Квантово-химические расчеты комплексов Me ₃ PO с донорами протона	38
2.1. Введение и постановка задачи.....	38
2.2. Детали квантово-химических расчетов	44
2.3. Комплексы Me ₃ PO с одной водородной связью	46
Геометрия водородной связи: углы.....	50
Геометрия водородной связи: корреляция между r_1 и r_2	51
Энергия водородной связи: ΔE и G , V	53
Энергия водородной связи и частота колебаний P=O.....	55
Энергия водородной связи и химические сдвиги ¹ H ЯМР	57
Энергия водородной связи и химические сдвиги ³¹ P ЯМР.....	60
Корреляция между ρK_a и $\Delta\delta P$	62
2.4. Комплексы Me ₃ PO с двумя водородными связями	65
Распределения ФЛЭ и ЭСП.....	69
Углы водородной связи: α , β и γ	70
Энергия водородной связи: корреляции между ΔE , V , G	73
Энергия водородной связи: корреляции с ИК, ЯМР спектральными параметрами.....	76
Эффекты кооперативности на энергиях водородных связей	78
Эффекты кооперативности на ИК и ЯМР спектральных параметрах	81
Геометрия водородных связей: межатомные расстояния.....	83
Геометрия водородных связей: корреляции с ИК, ЯМР спектральными параметрами.....	86

Эффекты кооперативности на длинах водородных связей.....	89
2.5. Выводы	91
Глава 3. Экспериментальное исследование комплексов Ph_3PO с замещенными фенолами в смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ методами низкотемпературной спектроскопии ЯМР	92
3.1. Введение и постановка задачи.....	92
3.2. Основные характеристики смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$	95
3.3. Синтез смеси дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$	99
3.4. Методика приготовления образцов в смеси $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$	102
3.5. Регистрация спектров ^1H и ^{31}P ЯМР растворов в смеси дейтерированных фреонов.....	104
3.6. Основные результаты и обсуждение.....	105
Комплексы Ph_3PO и замещенных фенолов в растворе $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$	105
Спектры комплексов Ph_3PO и замещенных фенолов	107
Прочности водородных связей в комплексах: корреляция с $\Delta\delta\text{P}$	111
3.7. Выводы	115
Глава 4. Экспериментальное исследование комплексов фосфиноксидов и замещенных фенолов в растворах CCl_4 методами ИК спектроскопии	116
4.1. Введение и постановка задачи.....	116
4.2. Приготовление образцов	119
4.3. Измерение ИК спектров растворов в CCl_4	120
4.4. Основные результаты и обсуждения.....	121
Спектры индивидуальных соединений.....	121
Спектры комплексов фосфиноксидов и замещенных фенолов	122
Корреляции между $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и $\Delta\nu_{\text{P=O}}$	126
Прочности водородных связей в комплексах: корреляция с $\Delta\nu_{\text{P=O}}$	128
4.5. Выводы	130
Заключение	131
Благодарности.....	133
Список литературы	134
Приложения	151
Приложение А. Дополнительные рассчитанные параметры для комплексов Me_3PO с донорами протонов 1–70 в апротонной полярной среде и корреляции	

между некоторыми энергетическими, геометрическими и спектральными параметрами комплексов.....	151
Приложение В. Спектры ^1H и ^{31}P ЯМР свободного Rh_3PO в смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$	164
Приложение С. ИК спектры индивидуальных соединений и их комплексов в растворе CCl_4	165

Введение

Актуальность темы исследования

Водородные связи представляют особую группу нековалентных взаимодействий ввиду их исключительной распространенности и, во многих случаях, высокой прочности. Эти взаимодействия обнаружены во многих низкомолекулярных веществах (вода, аммиак, спирты, карбоновые кислоты и т.д.) и высокомолекулярных соединениях (многие полимеры, двойная спираль ДНК, вторичная и третичная структура белков и т.д.). Водородные связи часто определяют физико-химические свойства веществ: температуры кипения и плавления; растворимость; растяжимость, пластичность и прочность материалов; электрическую проводимость; влияют на липофильность, проницаемость и связывание лекарственных соединений с белками и т.д. Повышенный интерес к изучению свойств водородных связей связан с возможностью их практического применения, например, для создания новых материалов и лекарственных средств, для самосборки супрамолекулярных структур, для определения и прогнозирования биологической активности соединений.

К главным характеристикам водородных связей относятся их прочность и геометрия, которые определяют потенциал применения водородных связей на практике. Поэтому множество исследований водородных связей направлены на определение значений этих характеристик. Прямое измерение прочности или геометрии водородных связей экспериментально часто недоступно или затруднено, особенно для неупорядоченных сред (жидких, аморфных). В этих случаях наблюдаемые спектральные характеристики водородных связей часто используются в качестве дескрипторов прочности и геометрии. К таким информативным спектральным параметрам относятся, например, химические сдвиги, константы спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР, частоты и интенсивности колебаний протоноакцепторных и протонодонорных групп в

колебательных спектрах и другие. Для определения спектральных характеристик водородных связей также могут применяться методы квантовой химии. Однако решение обратной спектральной задачи, т.е. определение значений прочности и геометрии водородных связей по спектральным характеристикам, становится возможным только при предварительном установлении корреляций (а в ряде случаев и функциональных зависимостей), связывающих спектральные и энергетические, геометрические параметры между собой. Определение наиболее информативных спектральных характеристик, установление зависимостей между ними и прочностью, геометрией водородных связей и оценка универсальности полученных зависимостей остаются актуальной задачей.

Например, в качестве зондовых молекул – доноров электронов (акцепторов протона) – могут выступать фосфиноксиды – соединения с общей формулой $R_3P=O$. Фосфиноксиды хорошо зарекомендовали себя в качестве партнеров в образовании межмолекулярных комплексов с кислотами Льюиса. В ряде исследований отмечается высокая чувствительность ИК и ЯМР спектральных характеристик группы $P=O$ (полосы валентного колебания группы $P=O$ в ИК спектрах и химического сдвига ^{31}P в спектрах ЯМР) к свойствам водородных связей. Таким образом, можно ожидать, что корреляции между спектральными характеристиками выбранного фосфиноксида и свойствами водородных связей потенциально могли бы использоваться для оценки прочности и геометрии связей. Однако, исследования, в которых устанавливаются такие корреляции, довольно редкие, а набор выбранных протонодонорных молекул часто ограничен и охватывает небольшой диапазон изменения прочности (геометрии) водородной связи.

Цель и задачи исследования

Общая цель представленных в этой работе исследований – установить корреляции между спектральными характеристиками фосфиноксидов и прочностью водородной связи в комплексах с различными донорами протонов

теоретически методами квантовой химии и экспериментально методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Были определены следующие задачи:

1. Выполнить квантово-механическое моделирование геометрии комплексов с одной водородной связью между триметилфосфиноксидом и широким набором доноров протона в полярной апротонной среде. Рассчитать прочности водородных связей, ИК и ЯМР спектральные характеристики комплексов. Оценить возможность применения ИК и ЯМР спектральных характеристик триметилфосфиноксида для диагностики геометрии и прочности образуемых им водородных связей.
2. Выполнить квантово-механические расчеты геометрии и спектральных характеристик комплексов с двумя водородными связями между трифенилфосфиноксидом и тем же набором доноров протона. Установить общие корреляции между геометрией, прочностью и спектральными параметрами комплексов с одной и двумя водородными связями. Оценить эффекты кооперативности (антикооперативности) на тех же параметрах.
3. Методами экспериментальной низкотемпературной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P установить стехиометрию комплексов трифенилфосфиноксида и набора замещенных фенолов в растворе в смеси сжиженных дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$, построить корреляцию между энтальпией образования комплексов и химическим сдвигом ^{31}P ЯМР. Определить какие факторы влияют на химический сдвиг ^{31}P ЯМР при образовании комплексов.
4. Методами экспериментальной ИК спектроскопии изучить комплексы трифенилфосфиноксида, трибутилфосфиноксида, гексаметилфосфор-триамида и замещенных фенолов в CCl_4 : оценить энтальпию образования комплексов и установить корреляцию между частотой валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксида и энтальпией комплексообразования.

Методы исследования

Результаты исследований, представленные в этой работе, были получены с использованием следующих физико-химических методов исследования как теоретических, так и экспериментальных:

1. квантово-химические расчеты геометрии и спектральных характеристик комплексов с использованием теории функционала плотности;
2. топологический анализ электронной плотности в комплексах, расчет параметров электронной плотности в критических точках;
3. низкотемпературная ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопия растворов в смеси сжиженных дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$;
4. ИК спектроскопия растворов в CCl_4 при комнатной температуре.

Подробно применяемые методы исследования и дополнительные детали экспериментов описаны в каждой главе этой работы.

Научная новизна и теоретическая, практическая значимость работы

В качестве главного результата работы представлен набор корреляций, которые предлагается использовать для оценки прочности водородных связей в комплексах по ИК и ЯМР спектральным характеристикам фосфиноксидов в тех случаях, когда прямое измерение прочности другими методами недоступно или затруднено. Предположительно, эти корреляции будут сохраняться в сходных условиях и для других кислот в широком диапазоне их протонодонорных способностей. Использование фосфиноксидов в качестве спектральных зондов для оценки протонодонорных способностей кислот представляет следующий этап развития исследований, посвященных спектральной диагностике водородных связей.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечена использованием современной приборной базы. Подобранные условия и детали экспериментов, выполненных методами ИК и ЯМР спектроскопии, хорошо зарекомендовали себя для изучения геометрических, энергетических и спектральных характеристик комплексов с водородными связями, что подтверждается значительным количеством публикаций и объемом накопленных данных. Полученные результаты подтверждают также дополнительные тестовые исследования, выполненные с заменой используемого растворителя или фосфинооксида. Достоверность результатов квантово-химических расчетов дополнительно обеспечена проверочными расчетами на разных уровнях теории и в различных условиях. Как экспериментальные, так и теоретические результаты прошли международное рецензирование и были опубликованы в журнале первого квартиля *Physical Chemistry Chemical Physics*.

Апробация работы

Основные результаты этой работы были представлены на следующих конференциях: the XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (Россия, Иркутск, 2023), 2nd International Symposium “Noncovalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and Crystal Engineering” (Россия, Москва, 2022), 16th International School-Conference “Spinus. Magnetic resonance and its applications” (Россия, Санкт-Петербург, 2020), International Polymer Characterization Forum POLY-CHAR-2019 (Непал, Катманду, 2019).

Публикации по теме работы

1. Kostin M.A., Pylaeva S.A., Tolstoy P.M., “Phosphine oxides as NMR and IR spectroscopic probes for the estimation of the geometry and energy of PO \cdots H–A hydrogen bonds”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24, 7121–7133
2. Kostin M.A., Alkhuder O., Xu L., Krutin D.V., Asfin R.E., Tolstoy P.M., “Complexes of phosphine oxides with substituted phenols: hydrogen bond characterization based on shifts of P=O stretching bands”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26, 10234–10242

Другие публикации

1. Tupikina E.Yu., Titova A.A., Kaplanskiy M.V., Chakalov E.R., Kostin M.A., Tolstoy P.M., “Estimations of OH \cdots N hydrogen bond length from positions and intensities of IR bands”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 275, 121172
2. Tupikina E.Yu., Tolstoy P.M., Titova A.A., Kostin M.A., Denisov G.S., “Estimations of FH \cdots X hydrogen bond energies from IR intensities: Iogansen's rule revisited”, *The Journal of Computational Chemistry*, 2021, 42(8), 564–571
3. Melnikova D.L., Badrieva Z.F., Kostin M.A., Maller C., Stas M., Buczek A., Broda M.A., Kupka T., Kelterer A.-M., Tolstoy P.M., Skirda V.D., “On Complex Formation between 5-Fluorouracil and β -Cyclodextrin in Solution and in the Solid State: IR Markers and Detection of Short-Lived Complexes by Diffusion NMR”, *Molecules*, 2020, 25, 5706
4. Mulloyarova V.V., Giba I.S., Kostin M.A., Denisov G.S., Shenderovich I.G., Tolstoy P.M., “Cyclic trimers of phosphinic acids in polar aprotic solvent: Symmetry, chirality and H/D isotope effects on NMR chemical shifts”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20, 4901–4910

Результаты исследований, представленных в этих публикациях, не включены в текст диссертации.

Основные научные результаты

1. Методами квантовой химии изучены геометрия и прочность водородных связей в наборе из 140 комплексов стехиометрического состава 1:1 и 1:2, образованных триметилфосфиноксидом и одним или двумя донорами протонов типа ОН, СН, NH и NH⁺. Установлено, что ИК и ЯМР спектральные характеристики триметилфосфиноксида хорошо коррелируют с прочностью одной водородной связи и общей прочностью двух водородных связей в комплексе в широком диапазоне их энергий и геометрий. Определены корреляции между эффектами антикооперативности на прочности, геометрии и спектральных параметрах водородных связей в комплексах 1:2 и прочностью водородной связи в комплексах 1:1 [1] (стр. 7127–7129; результаты исследования комплексов с двумя водородными связями готовятся к публикации). Личный вклад автора: все основные результаты были получены лично автором или в результате совместной работы с другими исследователями, что явно указано в соответствующих главах.
2. Для комплексов трифенилфосфиноксида, трибутилфосфиноксида, гексаметилфосфортриамида с набором из девяти замещенных фенолов и одного спирта в растворе в CCl₄ методами ИК спектроскопии экспериментально установлена степенная корреляция между частотой валентного колебания группы Р=О фосфиноксида и прочностью водородной связи в комплексах. ИК спектроскопия предложена как быстрый и точный метод оценки прочности водородной связи в комплексах с использованием установленной корреляции [2] (стр. 10240–10241). Личный вклад автора: все основные результаты были получены лично автором или в результате совместной работы с другими исследователями, что явно указано в соответствующих главах.
3. Методами низкотемпературной спектроскопии ЯМР в растворе в сжиженных дейтерированных фреонах CDF₃/CDF₂Cl при температуре 100 К экспериментально изучено комплексообразование трифенилфосфиноксида с различными замещенными фенолами. Доказано образование комплексов

стехиометрического состава как 1:1, так и 1:2. Впервые установлено образование комплекса трифенилфосфиноксида с тремя водородными связями (комплекс 1:3). Предложена степенная корреляция между химическим сдвигом ^{31}P ЯМР и прочностью водородной связи, общая для комплексов различной стехиометрии (результаты этих исследований готовятся к публикации). Личный вклад автора: все основные результаты были получены лично автором или в результате совместной работы с другими исследователями, что явно указано в соответствующих главах.

Положения, выносимые на защиту

1. Продемонстрировано, что группа $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксидов может участвовать в образовании комплексов с одной, двумя и тремя водородными связями с донорами протона в растворе.
2. Химический сдвиг фосфора и частота валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксидов коррелируют с прочностью и межатомными расстояниями водородных связей в комплексах. Корреляции являются нелинейными и универсальными для комплексов разного стехиометрического состава в широком диапазоне прочности водородных связей.
3. Водородные связи, образованные одной группой $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксида и двумя донорами протона, взаимодействуют антикооперативно. Эффекты антикооперативности обнаружены на прочности и геометрии водородных связей. Величина этих эффектов определяется протонодонорной способностью молекул, участвующих в образовании водородных связей, и может быть оценена по спектральным характеристикам группы $\text{P}=\text{O}$: химическому сдвигу ^{31}P ЯМР и частоте валентных колебаний.

Глава 1. Водородная связь: характеристики, главные методы исследования

В этой главе описаны основные типы и свойства водородных связей, наиболее часто применяемые и информативные физико-химические методы изучения, диагностики водородных связей, а также приводится обзор возможности использования зондовых молекул для определения главных характеристик водородных связей.

1.1. Определение водородной связи

Первые предположения о существовании водородных связей появились в начале прошлого столетия [3–6]. По мере развития представлений о строении атома и молекул, теории валентности и квантовой механики предпринимались попытки дать обобщенное определение водородных связей и выяснить их физическую природу [7–12]. После накопления значительного экспериментального и расчетного материала ИЮПАК представил наиболее общее определение водородных связей в 1997-м году, которое было уточнено в 2011-м году [13]. Последнее определение дополнено критериями образования водородной связи и является общепринятым.

Согласно ИЮПАК [13] водородной связью называют взаимодействие между атомом водорода, свободным или связанным ковалентно с электроотрицательным атомом X, и другим атомом Y, обладающим избытком электронной плотности. Типичная водородная связь, образованная атомом водорода и атомами X и Y, обозначается как X–H \cdots Y, где точками обозначается связь; X называют донором протона, а Y – акцептором. Водородные связи образуются вследствие действия нескольких сил, включающих прежде всего силы электростатической природы, перенос заряда между атомами X и Y, и дисперсионные силы.

Среди главных критериев образования водородной связи выделяются геометрические и энергетические признаки, такие как удлинение связи X–H; близость угла X–H…Y к линейному (180°); увеличение прочности связи H…Y при увеличении электроотрицательности атома X.

Если X и Y – атомы одного химического элемента, то водородная связь называется гомоядерной, если разных, то водородная связь называется гетероядерной. Если донор X и акцептор Y находятся в одной молекуле, то образуемая между ними водородная связь X–H…Y называется внутримолекулярной, напротив, если X и Y входят в состав разных молекул, то образуемая между ними связь называется межмолекулярной.

Протонодонорный фрагмент X–H может участвовать в образовании одной, двух или трех водородных связей с акцепторами Y как показано на Рисунке 1.1. Наиболее распространенными являются водородные связи с одним акцептором Y – классические водородные связи (Рисунок 1.1а), бифуркатная водородная связь (Рисунок 1.1б) – с двумя акцепторами Y – встречается значительно реже [14,15], а водородная связь с тремя акцепторами – трифуркатная (Рисунок 1.1в) – наблюдалась лишь на ряде примеров [16,17].

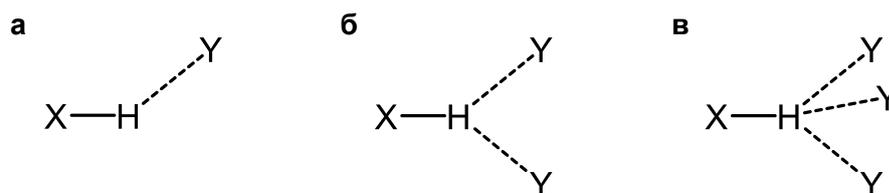


Рисунок 1.1. Типы водородных связей: а) классическая водородная связь (протонодонорный фрагмент X–H образует водородную связь с одним акцептором Y), б) бифуркатная водородная связь (фрагмент X–H образует две водородные связи с двумя акцепторами Y), в) трифуркатная водородная связь (X–H связан с тремя акцепторами Y, три водородные связи).

Акцептор протона Y помимо образования классической водородной связи X–H…Y также может участвовать в образовании двух и более водородных связей с

несколькими протонодонорными фрагментами X–H как показано на Рисунке 1.2 [14,15].

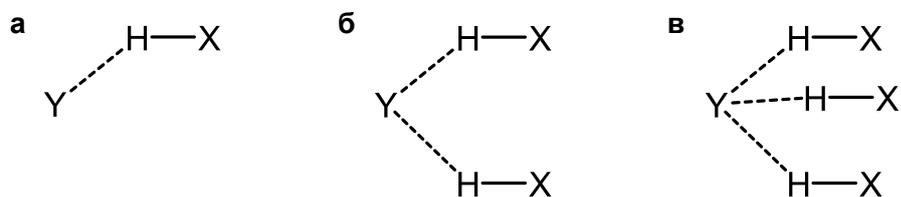


Рисунок 1.2. Типы водородных связей, образованные одним акцептором Y и а) одним, б) двумя в) тремя протонодонорными фрагментами X–H.

В тех случаях, когда в одной молекуле имеются как протонодонорные фрагменты X–H, так и акцепторы Y, возможно образование нескольких классических водородных связей между фрагментами одной молекулы (образуется внутримолекулярная водородная связь) или между различными молекулами (образуются межмолекулярные водородные связи). В последнем случае происходит ассоциация молекул с формированием димеров [18,19], тримеров [19], тетрамеров [20], цепей и т.п. Примеры таких ассоциатов показаны на Рисунке 1.3.

При образовании нескольких водородных связей в составе одного комплекса водородные связи могут влиять на главные характеристики друг друга – длину и прочность. Взаимное влияние водородных связей может сопровождаться укорачиванием расстояния между тяжелыми атомами X, Y и увеличением прочности связей (кооперативность) или, наоборот, удлинением расстояния между X, Y и уменьшением прочности (антикооперативность).

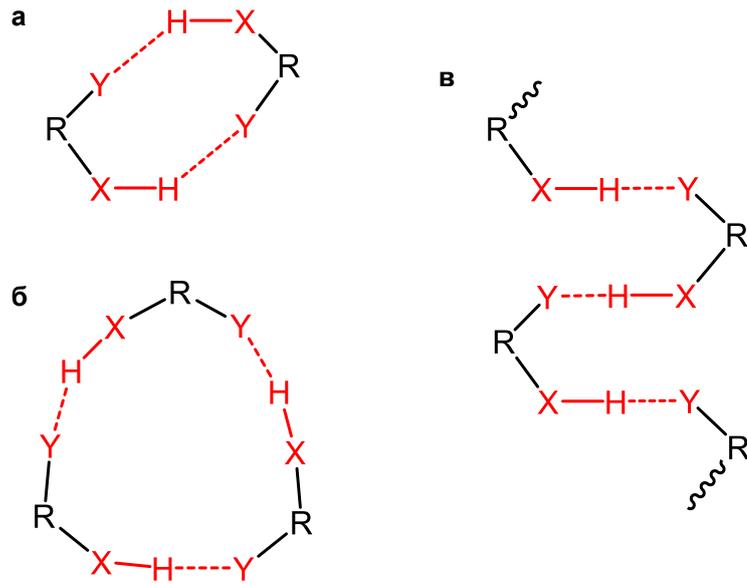


Рисунок 1.3. Примеры ассоциации молекул с образованием нескольких водородных связей: а) циклические димеры, б) циклические тримеры, в) бесконечные цепи.

1.2. Главные методы исследования водородных связей

Описание систем с водородными связями как правило включает установление числа водородных связей в комплексе, определение главных геометрических и энергетических характеристик – длин и прочностей водородных связей и, если водородные связи взаимодействуют друг с другом, оценивается степень их взаимного влияния друг на друга (кооперативность, антикооперативность).

Наиболее информативный и точный экспериментальный метод изучения каждой из перечисленных характеристик подбирается с учетом температуры, агрегатного состояния среды и её физико-химических свойств (вязкость, спектральная прозрачность, поляризуемость и т.д.), с учетом химической природы взаимодействующих фрагментов, а также с учетом возможных динамических процессов в системе, включая процессы разрыва и образования водородных связей и переходов протона в них. Методы исследования водородных связей могут относиться к прямым методам, когда необходимые характеристики систем с водородными связями определяются непосредственно из экспериментальных данных, и к косвенным методам, когда численные значения величин определяются на основе корреляций с другими величинами, непосредственно измеряемыми в эксперименте. Наиболее простые и точные корреляции, применяемые для косвенной оценки геометрии и прочности водородных связей, можно получить с использованием наблюдаемых спектральных параметров, таких как химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР, частоты и интенсивности полос поглощения в спектрах в ИК и УФ областях. Некоторые из таких корреляций описаны в этом и в следующих подразделах.

Прямые методы исследования геометрии и энергии

Геометрия. Основными геометрическими характеристиками водородной связи являются: углы водородной связи α , β и расстояния водородной связи r_1 , r_2 и r_{XY} , показанные схематично на Рисунке 1.4. Наиболее доступными прямыми методами измерения длин и углов водородных связей являются методы дифракции рентгеновского излучения и методы рассеяния нейтронов на монокристаллах.

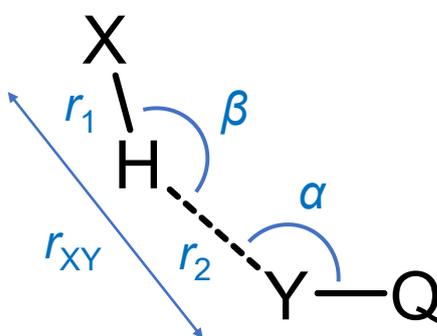


Рисунок 1.4. Основные геометрические характеристики водородной связи: углы α , β и расстояния r_1 , r_2 и r_{XY} .

Рассеяние рентгеновского излучения происходит на электронных оболочках атомов. Анализ полученной дифракционной картины позволяет определить положение атомов тяжелых элементов и, следовательно, рассчитать расстояние между электроотрицательными атомами X и Y, участвующими в образовании водородной связи X–H \cdots Y, т.е. расстояние r_{XY} . Типичная длина водородной связи r_{XY} составляет от 2.6 Å до 3.0 Å, что превосходит длину ковалентной связи и меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов X и Y. Водородные связи длиной менее 2.6 Å относятся к коротким, а более 3.0 Å – к длинным [21] (хотя деление водородных связей на такие типы несколько условное). Положение атома водорода в монокристалле можно определить с использованием карт электронной плотности сверхвысокого разрешения [22–24] или приближенно, например, по модели «наездника» [25]. Угол водородной связи β , как правило, близок к

линейному (прежде всего, для межмолекулярных комплексов), что является одним из критериев образования водородной связи [13].

В отличие от рентгеновского излучения, нейтроны рассеиваются не на электронных оболочках, а на ядрах атомов. Наибольшими сечениями рассеяния обладают протоны и дейтроны. Эксперименты по нейтронному рассеянию могут использоваться для точного определения положения атома водорода в водородной связи. Для таких исследований требуется наработать значительные массы исследуемых веществ (до нескольких граммов), а кроме того, для проведения экспериментов необходим интенсивный поток нейтронов в пучке. Нарботка необходимого количества материала, содержащего комплексы с водородной связью, представляет отдельную трудоемкую задачу. Требуемый для проведения эксперимента поток нейтронов в пучке достигается с использованием ядерных реакторов. Напротив, эксперименты по рассеянию рентгеновского излучения почти не требовательны к массе исследуемых соединений и проводятся с использованием рентгеновского дифрактометра, поэтому рентгеноструктурный анализ остается наиболее доступным и чаще всего используемым экспериментальным методом изучения геометрии водородных связей.

Для описания положения мостикового протона в водородной связи используют расстояния r_1 и r_2 (см. Рисунок 1.4). Для линейных водородных связей длина r_{XY} может быть рассчитана как алгебраическая сумма расстояний r_1 и r_2 . Часто вместо расстояний r_1 и r_2 используют эквивалентные естественные координаты, которые определяются как $q_1 = \frac{1}{2}(r_1 - r_2)$ и $q_2 = r_1 + r_2$. Для линейной водородной связи q_1 показывает расстояние от протона до геометрического центра водородной связи, а q_2 показывает общую длину водородной связи r_{XY} . Для нелинейной водородной связи q_1 и q_2 — это просто другой способ обозначения r_1 и r_2 . Расстояния r_1 и r_2 (или q_1 и q_2) взаимозависимы, что наблюдалось во многих экспериментальных и расчетных исследованиях комплексов с водородной связью [26,27]. Их взаимозависимость может быть выражена в рамках параметрической модели [28,29] с использованием вспомогательных параметров (1.1)–(1.2):

$$p_1 = \exp\left(-\frac{r_1 - r_1^0}{b_1}\right) \quad (1.1)$$

$$p_2 = \exp\left(-\frac{r_2 - r_2^0}{b_2}\right) \quad (1.2)$$

В этих уравнениях расстояния r_1^0 и r_2^0 – это длина связи Х–Н в свободной молекуле доноре протона и длина связи Н–У в протонированной молекуле акцепторе протона соответственно. Величины p_1 и p_2 – это так называемые «порядки связи», изменяющиеся от 1 для связи Х–Н в свободной молекуле доноре протона (или для связи Н–У в протонированной молекуле акцепторе протона) до 0 при удлинении этой связи до бесконечности. Параметры b_1 и b_2 описывают скорость изменения «порядков связи» при удлинении связи. Численные значения параметров b_1 и b_2 подбираются в результате подгонки для каждой пары тяжелых атомов Х и У таким образом, чтобы для имеющегося массива экспериментальных данных в среднем выполнялось уравнение (1.3), описывающее взаимосвязь координат r_1 и r_2 .

$$p_1 + p_2 = 1 \quad (1.3)$$

В качестве примера на Рисунке 1.5 показана корреляция между координатами q_2 и q_1 , определенными по результатам структурного анализа с использованием метода нейтронного рассеяния для водородных связей ОНО. Наблюдается общая закономерность: чем ближе протон к центру водородной связи (меньше $|q_1|$), тем короче связь (меньше q_2). Сплошная линия на Рисунке 1.5 соответствует корреляционной кривой, построенной по уравнениям (1.1)–(1.3) с параметрами, приведенными в работе [29], в Таблице 1. Экспериментальные значения q_2 находятся несколько выше этой кривой, что обусловлено наличием нулевых колебаний [29].

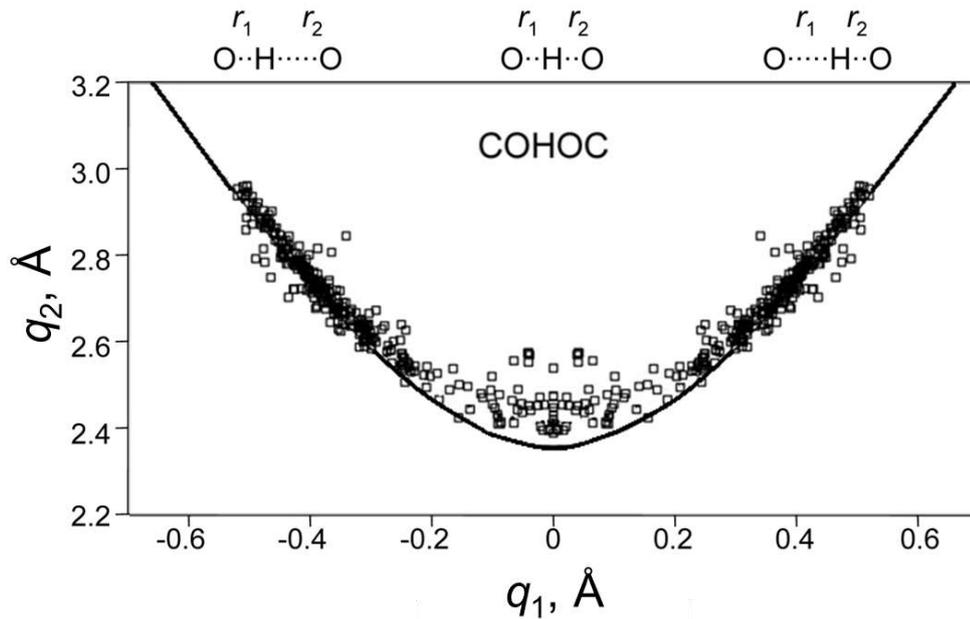


Рисунок 1.5. Взаимозависимость между естественными координатами q_2 и q_1 для водородных связей ОНО [29].

Энергия. Экспериментально прямое измерение прочности межмолекулярной водородной связи сводится к измерению энтальпии образования комплекса [30–32]. Большинство таких исследований проводится для молекулярных систем в газовой фазе. Например, в работе [31] были измерены энтальпии образования димеров трех фосфиновых кислот $R_2\text{POOH}$ ($R_2 = \text{CH}_2\text{Cl}$, Ph, Me) в газовой фазе с помощью ИК спектроскопии. На Рисунке 1.6 продемонстрированы температурные зависимости логарифма константы равновесия реакции димеризации для каждой из этих кислот. Уравнения аппроксимации каждой из этих зависимостей содержат значения энтальпий димеризации ΔH каждой из трех исследованных фосфиновых кислот в газовой фазе:

$$\ln\left(\frac{B_M^2(T)}{B_D(T)}\right) = -\frac{\Delta H}{kT} + \text{const} \quad (1.4)$$

Константы равновесия для каждой температуры T (см. уравнение (1.4)) определялись как отношение квадрата интенсивности полосы валентных колебаний групп ОН в ИК спектре, соответствующей мономерам, $B_M^2(T)$, к интенсивности полосы валентных колебаний групп ОН, соответствующей димерам, $B_D(T)$.

Обобщенно, прочность водородных связей варьируется в широком интервале от естественного минимума – нуля, до значения самой прочной из известных водородных связей, $\sim 180 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, обнаруженной в анионе $(\text{FHF})^-$ [33,34].

Следует отметить, что определение энергии водородной связи как энтальпии образования комплексов сталкивается с трудностями для внутримолекулярных связей, для комплексов с множественными нековалентными взаимодействиями, для комплексов в конденсированных фазах и для комплексов с переносом протона, поскольку во всех этих случаях необходимо дополнительно определять, что представляют собой мономеры, образующие комплекс.

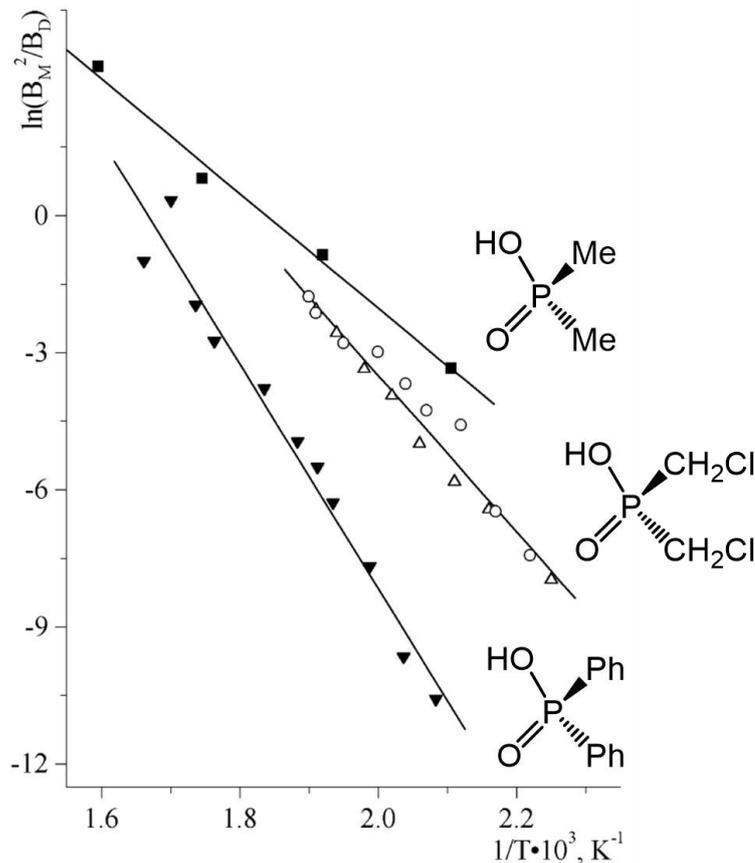


Рисунок 1.6. Зависимости логарифмов констант равновесия $\ln\left(\frac{B_M^2(T)}{B_D(T)}\right)$, рассчитанных из интенсивностей полос мономеров и димеров в ИК спектрах, от обратной температуры T^{-1} . Зависимости взяты из работы [31], получены для трех фосфиновых кислот в газовой фазе: Me_2POOH (закрашенные квадраты), Ph_2POOH (закрашенные треугольники) и $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{POOH}$ (выколотые треугольники и круги), и аппроксимированы линейными функциями.

В расчетных методах прочность водородной связи в комплексах принимается равной работе, затрачиваемой на разведение взаимодействующих молекул на бесконечное расстояние [35–39].

Косвенные методы исследования: корреляция энергии и геометрии

Косвенные методы измерения предполагают наличие корреляции между непосредственно измеряемыми характеристиками водородосвязанных систем и исследуемыми, такими как число связей, расстояния, энергия, величины кооперативности (антикооперативности). Набор косвенных методов и измеряемых в них параметров обширен и подбирается индивидуально для исследуемой водородосвязанной системы (или серии таких систем).

Наиболее часто упоминается корреляция двух главных характеристик водородной связи – длины и энергии: при увеличении длины связи X–H (уменьшении расстояния между атомами X и Y), как правило, увеличивается прочность водородной связи [40,41]. В литературе часто термины «короткая связь» и «прочная связь» используются взаимозаменяемым образом и даже употребляется термин SSHB (short strong hydrogen bond). Вид корреляционной функции зависит от исследуемой водородосвязанной системы, свойств среды, и ряда других параметров.

На Рисунке 1.7 в качестве примера показаны корреляции между прочностью водородной связи и (а) расстоянием r_1 , (б) расстоянием r_{NN} , полученными квантово-химическими методами в работе [42] для N–H...N водородных связей в комплексах анилина с различными NH донорами протонов. Функция корреляции

между энергией водородной связи и её длиной r_1 представлена следующим уравнением:

$$E_{complex} = E_{max} \cdot \left(1 - \left(\frac{r_1 - r_1^{max}}{r_1^{min} - r_1^{max}} \right)^2 \right) \quad (1.5)$$

В этом уравнении $r_1^{min} = 0.99 \text{ \AA}$ – длина связи r_1 в свободной молекуле анилина, а $r_1^{max} = 1.26 \text{ \AA}$ – длина самой короткой связи среди всех известных комплексов с анилином. Параметр $E_{max} = 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ отражает максимальное значение прочности водородной связи и подбирается в результате аппроксимации. Сплошная кривая на Рисунке 1.7а построена с использованием этих численных значений параметров. Сплошная линия на Рисунке 1.7б соответствует аппроксимационной кривой, построенной согласно уравнению:

$$E_{complex} = E_{max} \cdot e^{-\frac{r_{NN} - r_{NN}^{min}}{b}} \quad (1.6)$$

В уравнении (1.6) параметр b описывает скорость убывания энергии комплексообразования при увеличении r_{NN} , значение r_{NN}^{min} было принято равным 2.52 \AA для всех NHN водородных связей. Значение E_{max} дано выше, а значение $b = 0.338 \text{ \AA}$ было получено по результатам аппроксимации точек данных, показанных на Рисунке 1.7б.

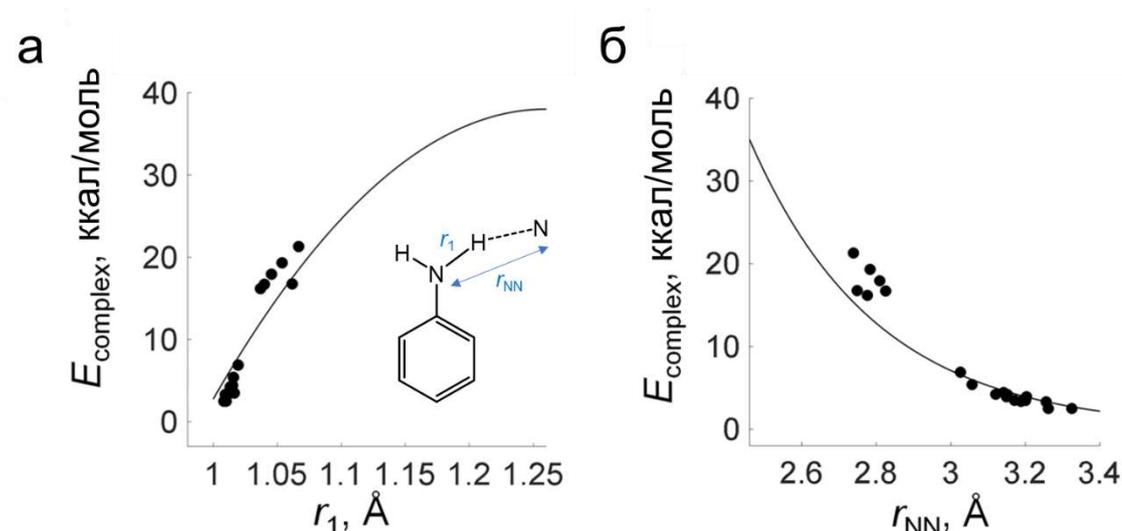


Рисунок 1.7. Корреляция между прочностью водородной связи NHN, $E_{complex}$, и (а) расстоянием r_1 , (б) расстоянием r_{NN} для комплексов анилина с различными NH донорами протонов [42].

Связь прочности и геометрии водородной связи можно описать с использованием модели «порядков связей». Например, в работе [42] связь энергии с порядками связи для комплексов с водородной связью F–H...F описывалась согласно уравнению: $E = E^0 \cdot (4p_1 \cdot p_2)^m$, в котором параметры E^0 и m подбирались в результате аппроксимации.

Энергию водородной связи также возможно оценить косвенно по свойствам электронной плотности [43]. Анализ распределения электронной плотности можно выполнить с помощью квантовой теории атомов в молекулах (QTAИМ) [44–46] или экспериментально, измерив электронную плотность в экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения в кристаллах [47,48]. В рамках метода QTAИМ водородная связь характеризуется связевым путем, соединяющим мостиковый протон и акцепторный атом, критической точкой связи (КТС) типа (3, –1) на этом пути и свойствами электронной плотности, рассчитанными в этой критической точке: электронной плотностью ρ , лапласианом электронной плотности $\nabla^2\rho$, а также локальными плотностями кинетической (G) и потенциальной (V) энергии электронов [44–46].

Косвенные методы исследования: ЯМР спектроскопия

Для описания свойств водородных связей по спектрам ЯМР прежде всего используют спектральные характеристики мостиковой частицы. Сдвиг сигнала протона в слабое поле, т.е. увеличение химического сдвига, является наиболее характерным признаком образования водородной связи [13]. Кажется естественным, что абсолютная величина изменения химического сдвига мостикового протона, $\Delta\delta_H$, при образовании водородной связи отражает как

протонодонорную, так и протоноакцепторную способности групп, участвующих в образовании связи. Поэтому, среди всех экспериментально доступных спектральных ЯМР параметров, величина $\Delta\delta\text{H}$ рассматривалась как дескриптор прочности (геометрии) водородных связей раньше других [49–55].

Геометрия. Во многих из вышеперечисленных работ обнаруживалась общая тенденция: при уменьшении длины водородной связи, равно как при увеличении её прочности, химический сдвиг увеличивается и достигает максимума при приближении протона к центру водородного мостика; после перехода протона через центр водородного мостика величина δH уменьшается. Пример зависимости между положением протона в водородной связи q_1 и его химическим сдвигом δH для широкого набора комплексов с водородной связью ОН [29] показан на Рисунке 1.8. Пунктирные линии на Рисунке 1.8 соответствуют корреляционным кривым, полученным отдельно для водородных связей, образованных алифатическими группами ОН (закрашенные круги) и образованных группами ОН, связанными с ненасыщенным атомом углерода (выколотые квадраты), как с учетом (пунктирные линии), так и без учета (штриховые линии) эффектов, обусловленных нулевыми колебаниями [29].

Зависимость $\delta\text{H}(q_1)$ может быть описана с использованием параметрической модели «порядков связей», как было показано в работе [29], согласно уравнению:

$$\delta\text{H} = \delta\text{H}_{\text{free}} + \Delta \cdot (4p_1 \cdot p_2)^m \quad (1.6)$$

В уравнении (1.6) величина $\delta\text{H}_{\text{free}}$ соответствует химическому сдвигу протона протонодонорной группы в свободной молекуле доноре протона, а параметр $m = 1.2$ является эмпирическим и определяется аппроксимацией. Параметр Δ сообщает максимальное значение химического сдвига протона и также определяется аппроксимацией. Отметим, что зависимость, представленная на Рисунке 1.8, установлена для гомоядерных водородных связей и поэтому симметрична относительно $q_1 = 0$. Для гетероядерных водородных связей зависимость не является симметричной.

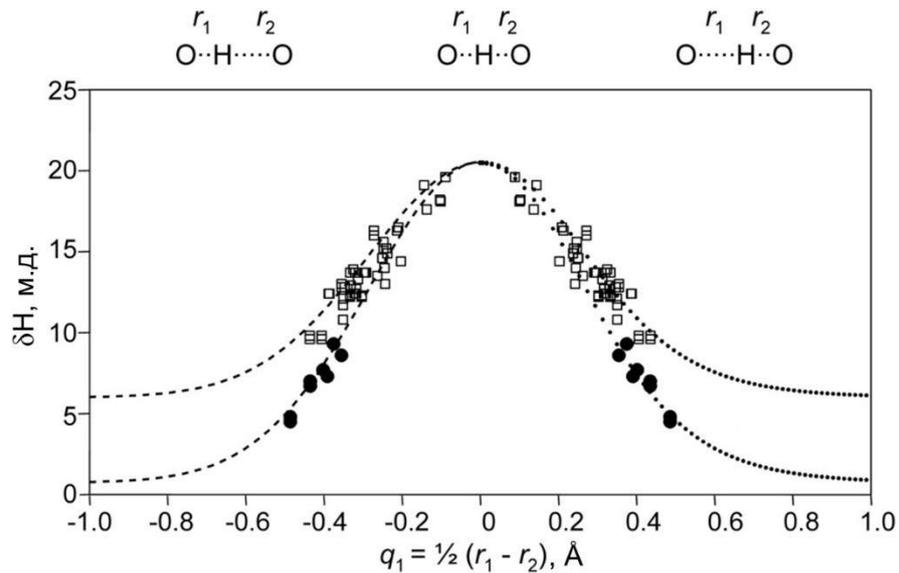


Рисунок 1.8. Корреляция между химическим сдвигом мостикового протона δH и координатой q_1 для водородных связей ОНО [29]. Точки данных получены по результатам измерений, выполненных методами нейтронного рассеяния и твердотельной спектроскопии ЯМР. Закрашенные круги относятся к алифатическим группам ОН, выколотые квадраты относятся к ОН группам, связанным с ненасыщенным атомом углерода (карбоновые кислоты, фенолы и т.д.). Пунктирные и штриховые линии построены по аппроксимации двух наборов точек данных как описано в тексте.

Число спектрально наблюдаемых параметров, по которым потенциально можно изучать водородные связи, велико. Среди них, например, химические сдвиги ядер, находящихся в непосредственной близости от водородного мостика ^{19}F , ^{15}N , ^{13}C , ^{31}P [56–61], константы спин-спинового взаимодействия между ядрами, образующими водородный мостик, а также соседними с ними [29,42,56,62–66] и Н/Д изотопные эффекты на этих параметрах [19,29,67–72].

В качестве примера на Рисунке 1.9 показана корреляция между химическим сдвигом ^{15}N , $\delta^{15}\text{N}$, и параметром q_1 для комплексов с водородными связями, образованными 2,4,6-триметилпирилином и различными кислотами в растворе и твердом теле [58].

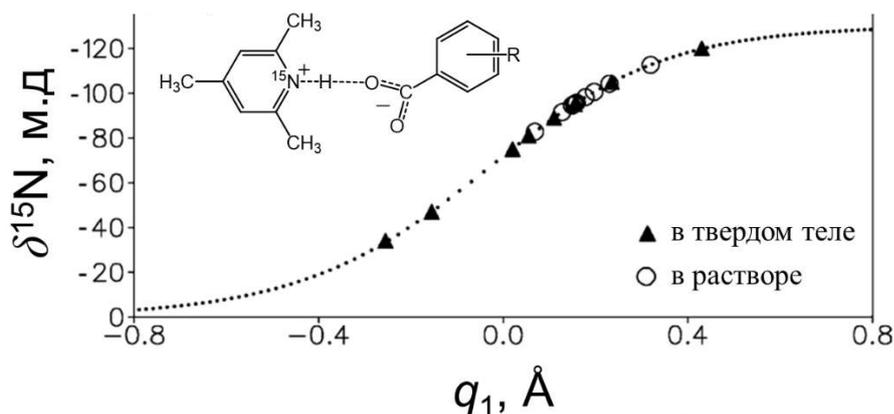


Рисунок 1.9. Корреляция между химическим сдвигом ^{15}N и координатой q_1 для водородных связей ОНН, образованных 2,4,6-триметилпиридином и набором кислот [58].

Корреляция $\delta^{15}\text{N}(q_1)$ хорошо описывается с использованием параметрической модели «порядков связей» согласно уравнению:

$$\delta^{15}\text{N} = \delta\text{N}^{\text{inf}} - (\delta\text{N}^{\text{inf}} - \delta(\text{HN})^0) \cdot p_{\text{HN}} \quad (1.7)$$

Параметры $\delta(\text{HN})^0$ и $\delta\text{N}^{\text{inf}}$ в уравнении (1.7) соответствуют химическим сдвигам ^{15}N ЯМР в изолированных молекулах протонированного и непротонированного (свободного) коллидина соответственно. Параметр p_{HN} является порядком связи между азотом и мостиковым протоном.

Другим примером возможности диагностики геометрии водородных связей по спектральным параметрам ЯМР является корреляция между параметром q_1 и химическим сдвигом ^{31}P , $\delta^{31}\text{P}$, показанная на Рисунке 1.10а,б и представленная в работе [61], в которой квантово-химически изучались комплексы с межмолекулярной водородной связью между замещенными пиридинами и диметилфосфиновой, фенилфосфиновой кислотами. Как видно, корреляция $\delta^{31}\text{P}(q_1)$ хорошо описывается кривой, построенной по уравнению:

$$\delta^{31}\text{P} = \frac{\delta(\text{POOH}) - \delta(\text{POO}^-)}{1 + e^{\frac{q_1 - q_1^0}{c}}} + \delta(\text{POO}^-) \quad (1.8)$$

В этом уравнении параметры $\delta(\text{POOH})$ и $\delta(\text{POO}^-)$ задают химические сдвиги $\delta^{31}\text{P}$ в предельных случаях: для комплекса с предельно слабой водородной связью и для комплекса с полным переходом протона. Параметр $\delta(\text{POOH})$ равен 44.90 м.д. и 12.87 м.д., а параметр $\delta(\text{POO}^-)$ равен 30.35 м.д. и 6.94 м.д. для комплексов с диметилфосфиновой кислотой и фенилфосфиновой кислотой соответственно (численные значения получены с использованием дополнительных квантово-химических расчетов). Значения параметров c и q_1^0 были получены в результате аппроксимации точек данных: $c = 0.037$ и $q_1^0 = -0.314 \text{ \AA}$, значения этих параметров совпадают для двух наборов комплексов: с диметилфосфиновой и с фенилфосфиновой кислотами.

Красные точки на Рисунке 1.10 значительно отклоняются от корреляционной кривой и относятся к комплексам с пиридинами с заместителями в *орто*-положениях. Отклонение этих точек от корреляции было связано с наличием дополнительных взаимодействий между этими заместителями и фосфиновой кислотой.

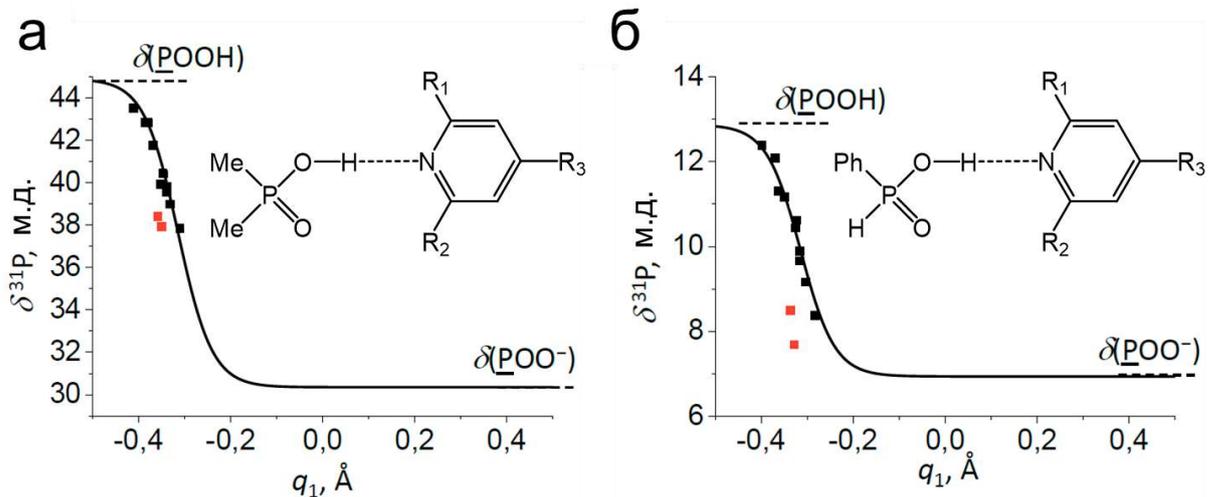


Рисунок 1.10. Корреляции между химическим сдвигом фосфора, $\delta^{31}\text{P}$, и параметром q_1 для комплексов замещенных пиридинов с а) диметилфосфиновой кислотой б) фенилфосфиновой кислотой. Корреляции взяты из работы [61]. Красные точки относятся к комплексам фосфиновых кислот с пиридинами с заместителями в *орто*-положении. Сплошные кривые соответствуют корреляционным кривым, построенным согласно уравнению (1.8).

Энергия. Прочность водородных связей можно также изучать по ЯМР параметрам, прежде всего по химическому сдвигу ядра ^1H . В ряде работ [53–55,73,74] были продемонстрированы линейные корреляции между прочностью водородной связи, ΔE , и изменением химического сдвига мостикового протона при образовании водородной связи, $\Delta\delta\text{H}$, с общим уравнением:

$$\Delta E = a \cdot \Delta\delta\text{H} + b \quad (1.8)$$

Значения коэффициентов a и b в уравнении (1.8) несколько отличаются для каждого набора комплексов и подбираются эмпирически. Наличие в уравнении (1.8) слагаемого b , значение которого отлично от нуля, кажется, противоречит физическому обоснованию уравнения. Тем не менее, учет этого слагаемого приводит к наиболее точному описанию линейной корреляции $\Delta E(\Delta\delta\text{H})$ для большинства водородных связей.

Косвенные методы исследования: ИК спектроскопия

К числу информативных ИК спектральных маркеров, использовавшихся для количественного описания геометрии и прочности водородных связей относятся прежде всего валентные колебания протонодонорной группы X–H [75–82].

Наибольшее число исследований зависимости частоты колебания группы X–H, ν_{XH} , от длины водородного мостика, r_{XY} , выполнены для водородных связей ОНО и ОНН. Одной из наиболее известных работ, посвященных установлению этой корреляции, является работа [83], в которой были предложены несколько функциональных зависимостей вида $\nu_{\text{OH}}(r_{\text{XY}})$, выполняющихся в определенных диапазонах ИК спектра. Функциональная зависимость $\nu_{\text{OH}}(r_{\text{XY}})$ в этом исследовании не приведена в явном виде.

Изменение частоты валентного колебания группы X–H также может быть связано с изменением длины связи XH, $\Delta r_{\text{XH}} = r_{\text{XH}} - r_{\text{XH}}^{\text{free}}$. Так, например, для водородных связей ОНО была установлена следующая корреляция между $\Delta\nu_{\text{OH}}$, $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ (в cm^{-1}) и Δr_{OH} (в Å) [83]:

$$\Delta\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OH}}^{\text{free}} = 3.6 \cdot \Delta r_{\text{OH}} \quad (1.9)$$

ИК характеристики протонодонорной группы также являются информативными параметрами для оценки прочности водородной связи. В работе [84] на примере водородных связей ОНО была впервые продемонстрирована корреляция между $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и энтальпией образования комплекса с водородной связью, ΔH , которая описывается линейным уравнением:

$$\Delta H = a \cdot \Delta\nu_{\text{OH}} + b \quad (1.10)$$

Коэффициенты в уравнении (1.10) являются индивидуальными для каждой протонодонорной группы X–H и определяются аппроксимацией. Интересно, что два уравнения, а именно уравнение (1.10), полученное методами ИК спектроскопии, и уравнение (1.8), построенное по результатам исследований методами ЯМР, указывают на линейную корреляцию энтальпии образования водородной связи и ИК, ЯМР спектральных характеристик протонодонорной группы. Однако, в некоторых работах наблюдались отклонения от линейности [85,86]. Корреляции $\Delta H(\Delta\nu_{\text{OH}})$ и $\Delta H(\Delta\delta\text{H})$ будут использоваться в этой работе для получения численных значений энтальпии образования комплексов с водородными связями по зарегистрированным ИК и ЯМР спектрам, как будет показано в следующих главах.

Другие ИК спектральные характеристики также могут быть чувствительности к свойствам водородных связей. К таким спектральным характеристикам относятся, например, частота валентных колебаний группы C=O, $\nu_{\text{C=O}}$ [87–90], интенсивности полос [91–95], частоты деформационных колебаний [96–98]. Однако работ, посвященных подробному исследованию корреляций

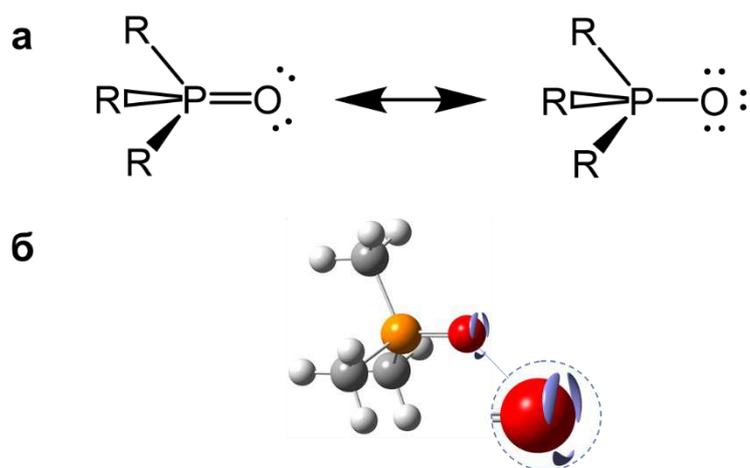
между спектральными изменениями характеристик протоноакцепторных групп, связанными с образованием водородных связей, и геометрией, прочностью водородных связей, довольно мало.

1.3. Группа P=O. Фосфиноксиды

Протоноакцепторная группа P=O присутствует в структуре фосфиноксидов, фосфорсодержащих кислот (например фосфиновых, фосфоновых, фосфористой и фосфорноватистой) и их анионов. Группа P=O в составе этих соединений часто используется для синтеза полимеров, которые обладают отличной огнестойкостью и хорошими механическими свойствами [99–102] или могут быть использованы в качестве биоматериалов [100]. Группа P=O также входит в состав фосфатов, которые могут участвовать в процессах переноса протонов в полимерных мембранах топливных элементов [103–105]. Группа P=O в фосфиноксидах находит особое применение. Так, например, металлокомплексы вторичных фосфиноксидов являются популярными лигандами для гомогенных катализаторов [106–109]. Другой пример – длинноцепочечные фосфиноксиды, такие как триоктилфосфиноксид, которые являются важными компонентами, используемыми для синтеза и стабилизации полупроводниковых квантовых точек, применяющихся в том числе в качестве ярких флуоресцентных зондов для отслеживания отдельных молекул в живых организмах [110,111]. В спектроскопических исследованиях характеристики группы P=O могут использоваться для установления свойств межмолекулярных комплексов с участием соединений, содержащих эту группу [19,61,112–121].

Среди всех соединений с группой P=O фосфиноксиды являются одними из самых сильных доноров электронной плотности. Химическая связь между атомами фосфора и кислорода в фосфиноксидах является семиполярной, то есть до определенной степени может быть представлена в виде одинарной связи P⁺–O[–] с избыточным отрицательным зарядом на атоме кислорода и избыточным положительным зарядом на атоме фосфора как показано на Рисунке 1.11а. Вблизи атома кислорода группы P=O имеются три максимума функции локализации электронов (ФЛЭ), расположенные симметрично относительно связи P=O, что продемонстрировано на Рисунке 1.11б на примере изолированной молекулы

триметилфосфиноксида. Как следствие, фосфиноксиды могут выступать в качестве доноров электронной плотности для нескольких молекул-акцепторов. Например, гексаметилфосфортриамид в твердом теле (кристаллы) склонен образовывать две водородные связи с двумя молекулами фосфорной кислоты [114] или двумя молекулами воды [38], триарилфосфиноксиды также могут связываться с двумя протодонорными молекулами в твердом теле [122]. Помимо этого, в твердом теле возможно образование двух водородных связей между группой P=O фосфиноксидов и двумя протодонорными группами, принадлежащими одной и той же молекуле [123]. Спектральные проявления образования комплексов фосфиноксида с несколькими протодонорными молекулами также были зарегистрированы в растворах, например для растворов триэтилфосфиноксида с



Изоповерхность ФЛЭ (значение функции 0.8775)

Рисунок 1.11. (а) Структуры, демонстрирующие резонанс между двойной и полярной связью P=O в фосфиноксидах, (б) изоповерхность функции локализации электрона (при значениях функции равных 0.8775) вблизи атома кислорода изолированного триметилфосфиноксида (для большей наглядности справа показана врезка части рисунка; геометрия триметилфосфиноксида получена с помощью квантово-химических расчетов на уровне теории B3LYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе).

сильными кислотами Брэнстеда в хлороформе было продемонстрировано образование комплексов с двумя водородными связями с группой P=O [124].

Исследований, в которых изучаются эффекты кооперативности (антикооперативности) для таких комплексов, мало. Например, в работе [114] было показано, что две прочные водородные связи с группой P=O в модельных комплексах фосфиноксидов $\text{H}_3\text{P}=\text{O}$ и $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$ с двумя молекулами HF, по-видимому, взаимодействуют антикооперативно, однако эффекты антикооперативности выражены очень слабо (прочность одной водородной связи уменьшается на 10% при образовании второй водородной связи). Поэтому одной из задач этой работы было установить величины эффектов кооперативности на прочности и длинах водородных связей в широком диапазоне протонодонорных свойств молекул партнеров, а также оценить возможность диагностики этих эффектов по спектральным характеристикам (см. Раздел 2.4 и Раздел 3.6).

Интерес к использованию фосфиноксидов для описания нековалентных взаимодействий по ЯМР спектральным характеристикам группы P=O связан с наличием в группе P=O атома фосфора, ядро которого обладает спином $\frac{1}{2}$, высоким гироманнитным отношением ($\sim 40.5\%$ от гироманнитного отношения для ^1H) и характеризуется широким диапазоном химических сдвигов [125–127]. Химические сдвиги ^{31}P могут быть информативными в случае нековалентных взаимодействий [116–121]. Диапазон изменения химического сдвига ядра фосфора в группе P=O фосфиноксидов относительно широкий (около 50 м.д.) и зависит прежде всего от химического строения фосфиноксидов, от сольватирующей среды (или кристаллической упаковки) и от свойств взаимодействий группы P=O с другими молекулами [116,128]. Фосфиноксиды применяются в спектроскопии ^{31}P ЯМР для характеристики электроноакцепторных свойств растворителей [129] и других соединений, обладающих кислотностью по Льюису [130–132] (так называемая шкала акцепторных чисел Гутмана-Беккета, AN). Время от времени появляются новые работы на эту тему [118,133,134], включая один обзор [128]. Первое сообщение об использовании ^{31}P ЯМР фосфиноксидов для характеристики

водородных связей было опубликовано в 1982 г [135]. После этого зондирование протонодонорной способности кислот Брэнстеда фосфиноксидами упоминалось лишь изредка, часто в сочетании с исследованиями кислот Льюиса [133,134]. Однако в последние несколько лет была опубликована серия экспериментальных работ, посвященных исключительно кислотам Брэнстеда [124,136–138]. В этих работах химический сдвиг ^{31}P (или его изменение) триэтилфосфиноксида [124,136,137] или три-*n*-бутилфосфиноксида [138] используется для описания свойств серий протонодонорных молекул в растворах в дихлорметане или хлороформе (чаще всего рассматриваются корреляции с pK_a донора протона). При увеличении концентрации протонодонорных молекул в растворах равновесие смещается в сторону образования комплексов с фосфиноксидом. Химический сдвиг фосфора чувствителен к образованию комплексов и смещается в слабое поле, как правило, до 15–20 м.д. [136–138] для молекул со средней и сильной протонодонорной способностью (спирты, фенолы, карбоновые кислоты), и до 40 м.д. для наиболее сильных доноров протона (например, трифторметансульфокислотой и метансульфоновой кислотой) [124].

Кроме того, недавно появились несколько теоретических работ [118,139], в которых изучались спектральные, геометрические и энергетические характеристики галогенных связей на широком наборе межмолекулярных комплексов триметилфосфиноксида. В этих работах были продемонстрированы корреляции между изменением химического сдвига фосфора фосфиноксида при комплексообразовании и длиной, прочностью галогенных связей, и параметрами электронной плотности, рассчитанными в критических точках. Кроме этого, в работе [118] была продемонстрирована чувствительность частоты валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$ к прочности галогенной связи.

В ИК области спектра валентные колебания группы $\text{P}=\text{O}$ демонстрируют характерные полосы [140–143], которые находятся в диапазоне от 1100 см^{-1} до 1250 см^{-1} . По величине сдвига полосы валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$ в ИК спектрах при комплексообразовании также можно определять свойства

нековалентных взаимодействий с фосфиноксидами [118,144]. Одна из первых попыток найти соответствие между характеристиками водородной связи (прежде всего прочностью) и сдвигом полосы валентного колебания группы P=O при комплексообразовании была предпринята в 1979 г. [144]. После этого, за исключением нескольких публикаций, посвященных взаимодействиям растворителей с растворенными веществами [145–147], о развитии таких исследований практически не сообщалось. Это вероятно связано с тем, что полосы колебаний групп P=O расположены в той же области частот, что и многие другие полосы колебаний, и потенциально могут перекрываться этими полосами.

В исследованиях, выполненных методами ИК и ЯМР спектроскопии, отмечается высокий потенциал использования спектральных характеристик группы P=O фосфиноксидов (химического сдвига ^{31}P ЯМР и полосы валентного колебания группы P=O в ИК спектрах) для описания свойств нековалентных взаимодействий в комплексах с их участием. Тем не менее попытки установить корреляции энергии или геометрии водородной связи, образованной кислотой Брэнстеда с выбранным фосфиноксидом, и спектральных характеристик группы P=O предпринимались редко, несмотря на то что такие корреляции могут использоваться для сравнения протонодонорных способностей кислот или для прогнозирования прочности и геометрии водородной связи в комплексах выбранного фосфиноксида и конкретной протонодонорной молекулы. Поэтому в этой работе мы проводим исследования свойств водородных связей в комплексах с несколькими выбранными фосфиноксидами и набором различных доноров протона в широком интервале их протонодонорных способностей.

Глава 2. Квантово-химические расчеты комплексов Me_3PO с донорами протона

2.1. Введение и постановка задачи

В этой главе представлены результаты квантово-химического исследования межмолекулярных комплексов с одной и двумя водородными связями, образованными триметилфосфиноксидом (Me_3PO) с различными донорами протона в апротонной среде (хлороформ, моделируемый поляризуемым диэлектриком). Мы исследовали 70 комплексов с одной водородной связью, комплексы 1:1, и 70 комплексов с двумя водородными связями, комплексы 1:2, по методу теории функционала плотности (ТФП) – всего 140 комплексов без переноса протона. Каждая протонодонорная молекула в использованной серии относится к одному из четырех классов: ОН (Рисунок 2.1), NH (Рисунок 2.2), NH^+ (Рисунок 2.3) и СН (Рисунок 2.4). Таким образом, мы рассмотрели четыре типа комплексов с водородными связями, а именно $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HO}$, $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HC}$ и $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}$ (электронейтральные комплексы) и $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}^+$ (катионные комплексы).

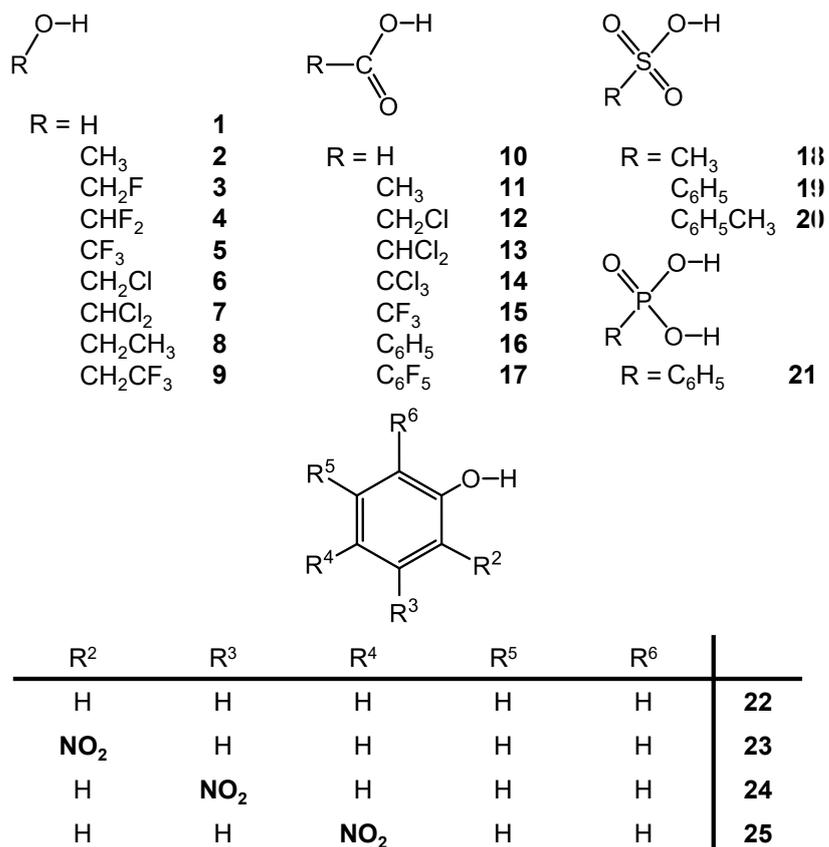


Рисунок 2.1. Набор ОН доноров протона (1–25), образующих комплексы типа $\text{Me}_3\text{PO} \cdots \text{HO}$ с триметилфосфиноксидом.

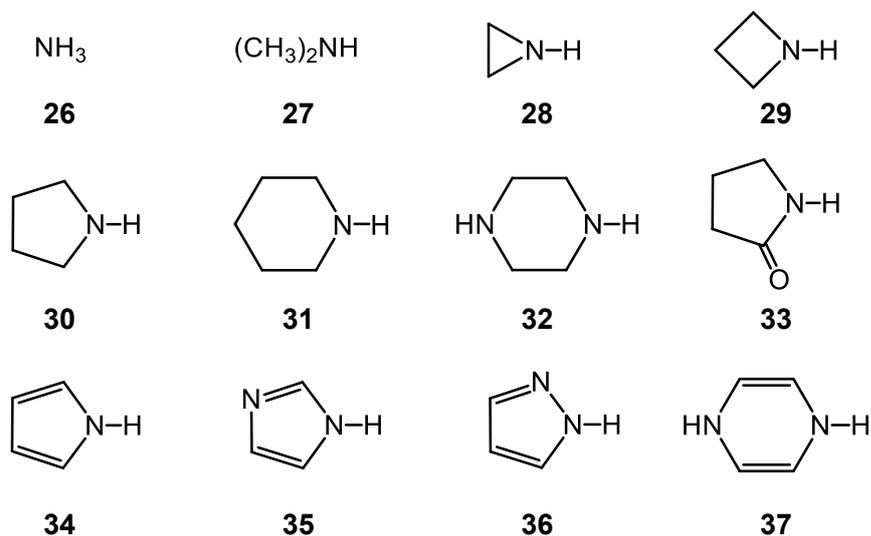
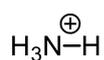
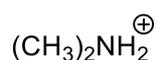
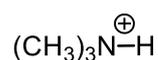
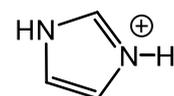
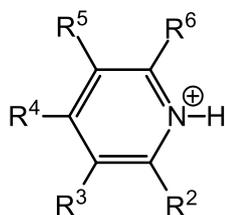


Рисунок 2.2. Набор NH доноров протона (26–37), образующих комплексы типа $\text{Me}_3\text{PO} \cdots \text{HN}$ с триметилфосфиноксидом.

**38****39****40****41**

R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	
H	H	H	H	H	42
Me	H	H	H	H	43
H	Me	H	H	H	44
H	H	Me	H	H	45
H	Me	H	Me	H	46
Me	H	H	H	Me	47
Me	H	Me	H	Me	48
NMe₂	H	H	H	H	49
H	NMe₂	H	H	H	50
H	H	NMe₂	H	H	51
H	NMe₂	H	NMe₂	H	52
H	OMe	OMe	OMe	H	53
H	F	F	F	H	54
H	Cl	Cl	Cl	H	55
H	NH₂	H	NH₂	H	56

Рисунок 2.3. Набор NH^+ доноров протона (**38–56**), образующих комплексы типа $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}^+$ с триметилфосфиноксидом.

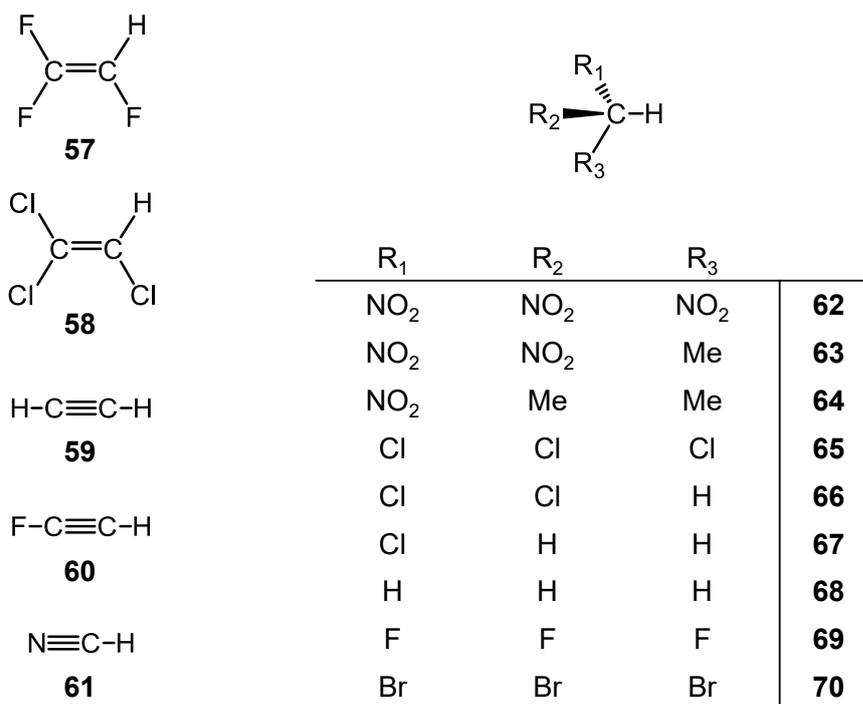


Рисунок 2.4. Набор СН доноров протона (**57–70**), образующих комплексы типа $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HC}$ с триметилфосфиноксидом.

Набор исследуемых параметров, рассчитанных для комплексов 1:1 и 1:2, показан на Рисунке 2.5, там же приведены обозначения для обсуждаемых ниже энергетических, геометрических и спектральных параметров. В исследованном наборе комплексов энергия комплексообразования ΔE (для комплексов 1:1) и прочность второй из образованных водородной связи ΔE^a (для комплексов 1:2) варьируются в широком диапазоне, от естественного нуля до ~ 85 кДж·моль $^{-1}$ и до ~ 65 кДж·моль $^{-1}$ соответственно. Полная энергия комплексообразования комплексов 1:2, $\Delta E^t = \Delta E + \Delta E^a$, составляет до ~ 120 кДж·моль $^{-1}$. Прочность водородной связи также оценивали с использованием локальных плотностей кинетической (G , G^a) и потенциальной (V , V^a) энергии электронов, рассчитанных в критической точке связи (3, -1) в рамках QTAIM анализа [148]. Длина водородной связи также варьируется: $1.41 \text{ \AA} < r_2 < 2.75 \text{ \AA}$ (для комплексов 1:1) и $1.53 \text{ \AA} < r_2^a < 2.96 \text{ \AA}$ (для комплексов 1:2). Все эти изменения проявляются в ИК и ЯМР спектральных характеристиках комплексов. Для комплексов 1:1 спектральные проявления образования водородных связей сопоставимы: $\nu_{\text{P=O}}$

изменяется до $\sim 80 \text{ см}^{-1}$; δH и δP изменяются до ~ 11 м.д. и ~ 20 м.д. соответственно. Для комплексов 1:2 частота валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$, $\nu_{\text{P}=\text{O}}^t$, изменяется до $\sim 110 \text{ см}^{-1}$; ^1H и ^{31}P химические сдвиги, δH^a и δP^t , изменяются до ~ 8 м.д. и ~ 30 м.д. соответственно. Взаимное влияние двух водородных связей в комплексах 1:2 рассматривается в этой главе как эффекты кооперативности (антикооперативности) на следующих параметрах: энергии $\Delta\Delta E$ и $\Delta\Delta E/\Delta E$; геометрии Δr_2 и $\Delta r_2/r_2$; химических сдвигах ^1H и ^{31}P ЯМР, $\Delta\Delta\delta\text{H}$ и $\Delta\Delta\delta\text{P}$; частоте валентных колебаний $\Delta\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}$ (см. уравнения на Рисунке 2.5, снизу).

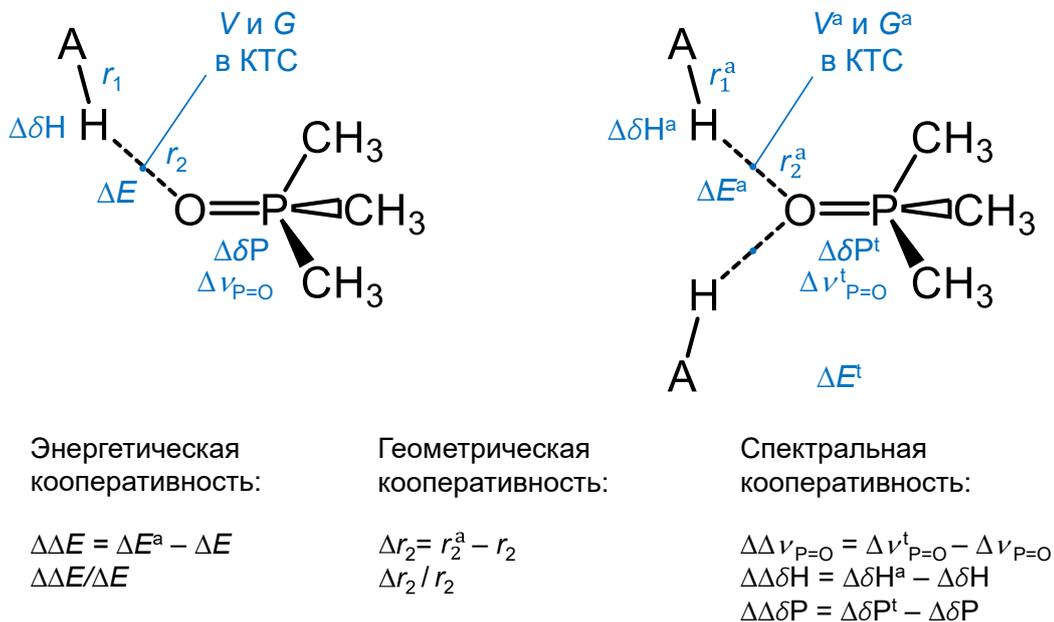


Рисунок 2.5. Общая структура комплексов 1:1 и 1:2, образованных Me_3PO и AH донорами протона, а также геометрические, энергетические и спектральные параметры, рассмотренные в этой работе: длины водородных связей r_1 , r_2 , r_1^a , r_2^a , энергии водородных связей ΔE и ΔE^a , полная энергия водородных связей $\Delta E^t = \Delta E + \Delta E^a$, локальные плотности кинетической G , G^a и потенциальной V , V^a энергий электронов, рассчитанные в критической точке связи, изменения ^1H и ^{31}P химических сдвигов ЯМР δH и δH^a , δP и δP^t , изменение частоты валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$ $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}$ и $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}^t$ при образовании комплекса, кооперативные (антикооперативные) эффекты на энергии ($\Delta\Delta E$ и $\Delta\Delta E/\Delta E$), геометрии (Δr_2 и $\Delta r_2/r_2$) и спектральных параметрах ($\Delta\Delta\delta\text{H}$, $\Delta\Delta\delta\text{P}$ и $\Delta\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}$).

Целью этой части работы является: а) установить корреляции между спектральными параметрами и энергией (геометрией) водородных связей в комплексах 1:1, б) расширить эти корреляции на более сложный случай комплексов 1:2 и в) оценить эффекты кооперативности (антикооперативности) на энергетических, геометрических, ИК и ЯМР спектральных характеристиках комплексов 1:2, образованных Me₃PO и донорами протона. Корреляции между спектральными характеристиками и энергией (геометрией) водородной связи представлены в Разделе 2.3 для комплексов 1:1 и в Разделе 2.4 дополняются для случая комплексов 1:2, эффекты кооперативности (антикооперативности) обсуждаются в Разделе 2.4.

2.2. Детали квантово-химических расчетов

Расчеты проводились в программном пакете Gaussian 16 [149]. Оптимизированные геометрии (критерий сходимости «tight»), энергии и частоты гармонических колебаний были рассчитаны с использованием теории функционала плотности по методу B3LYP с базисным набором 6-311++G(d,p) [150–153]. Апротонная среда учитывалась в рамках модели поляризуемого континуума (PCM; хлороформ, $\epsilon = 4.7$) [154]. Энергия комплексообразования ΔE вычислялась с учетом энергии релаксации мономеров. Энергия комплексообразования ΔE^a комплексов 1:2 была рассчитана в этой работе как разница между полной электронной энергией комплекса 1:2 и суммой энергий соответствующего комплекса 1:1 ($\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HA}$) и изолированного донора протона АН. Энергии ΔE и ΔE^a были рассчитаны на одном уровне теории, без учета поправок на дисперсию и ошибки суперпозиции базисных наборов. Абсолютный и относительный эффекты кооперативности на энергии водородной связи при переходе от комплексов 1:1 к комплексам 1:2 определялись как $\Delta\Delta E = \Delta E^a - \Delta E$ и $\Delta\Delta E/\Delta E$ соответственно. Аналогичным образом, абсолютный и относительный эффекты кооперативности на геометрии водородной связи были определены как $\Delta r_2 = r_2^a - r_2$ и $\Delta r_2/r_2$ соответственно.

Набор ЯМР параметров был рассчитан с использованием подхода GIAO на том же уровне теории. Константы экранирования σ_{free} рассчитаны для изолированного донора протона (для ^1H) или изолированного Me_3PO (для ^{31}P) в их равновесных геометриях. Константы экранирования ЯМР σ_{complex} рассчитывались для доноров протона и Me_3PO в комплексах 1:1 и 1:2. Изменения химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{31}P при комплексообразовании, $\Delta\delta\text{H}$, $\Delta\delta\text{H}^a$ и $\Delta\delta\text{P}$, $\Delta\delta\text{P}^t$, были вычислены как $\Delta\delta = \sigma_{\text{free}} - \sigma_{\text{complex}}$. Значения эффектов кооперативности на параметрах ЯМР определялись как $\Delta\Delta\delta\text{H} = \Delta\delta\text{H}^a - \Delta\delta\text{H}$ и $\Delta\Delta\delta\text{P} = \Delta\delta\text{P}^t - \Delta\delta\text{P}$ с использованием параметров ЯМР для комплексов 1:1 и 1:2 с одним и тем же донором протона АН.

Частоты валентных колебаний группы P=O приведены относительно частоты, рассчитанной на том же уровне теории для изолированной молекулы Me₃PO ($\nu_{\text{P=O}} = 1153.39 \text{ см}^{-1}$). Значения эффектов кооперативности на частотах валентного колебания группы P=O, $\Delta\nu_{\text{P=O}}$, рассчитаны как разница между $\Delta\nu_{\text{P=O}}^t$ и $\Delta\nu_{\text{P=O}}$.

Анализ в рамках квантовой теории атомов в молекулах проводился с использованием программного обеспечения Multiwfn [155,156]. Структуры комплексов визуализировались с помощью программного обеспечения GaussView 6.0 [157]. Графическое оформление данных было выполнено с использованием скрипта, написанного на языке Python 2.7.

2.3. Комплексы Me₃PO с одной водородной связью

Геометрические, энергетические и спектральные параметры, рассчитанные для каждого из 70-ти водородносвязанных комплексов 1:1, образованных Me₃PO с донорами протонов **1–70** в хлороформе, приведены в Таблице 2.1, а некоторые дополнительные параметры приведены в Таблице A1 (см. Приложение A). Ниже мы обсудим взаимосвязи между этими параметрами.

Типичные примеры структур комплексов 1:1 показаны на Рисунке 2.6 для каждого типа комплекса: Me₃PO⋯НО (Рисунок 2.6а), Me₃PO⋯HN (Рисунок 2.6б), Me₃PO⋯HN⁺ (Рисунок 2.6в) и Me₃PO⋯НС (Рисунок 2.6г). Некоторые комплексы имеют дополнительные водородные связи, которые могут быть обнаружены как короткие контакты между тяжелыми атомами, короче суммы их Ван-дер Ваальсовых радиусов и подтверждены методами анализа электронной плотности в рамках квантовой теории атомов в молекулах по наличию соответствующих критических точек связи. Такие дополнительные водородные связи можно разделить на два типа, как показано на Рисунке 2.7 с примерами комплексов Me₃PO⋯HN и Me₃PO⋯НО. Тип 1 – взаимодействие одного или двух протонов метильной группы в Me₃PO с одним электроотрицательным атомом молекулы АН. Тип 2 – взаимодействие между неподеленными электронными парами атома кислорода в Me₃PO и протоном СН в молекуле АН. Тип 1 встречается в основном в комплексах с карбоновыми кислотами и галогенированными спиртами. Тип 2 встречается в комплексах с фенолами и почти со всеми *орто*-замещенными катионами пиридиния. Все дополнительные взаимодействия значительно слабее основной межмолекулярной водородной связи, хотя и могут влиять на геометрию комплекса и, следовательно, на его спектральные параметры. Чтобы визуально указать наличие дополнительных взаимодействий, на всем протяжении Раздела 2.3 соответствующие точки данных будут отображаться на графиках в виде выколотых символов, а точки данных для комплексов без дополнительных взаимодействий будут отображаться в виде закрашенных символов. Кроме того, на протяжении

всей главы точки данных, соответствующие разным типам доноров протона, будут обозначены формой и цветом: красные круги для $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HO}$, синие треугольники для $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}$, черные звездочки для $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}^+$, зеленые ромбы для $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HC}$.

Таблица 2.1. Рассчитанные геометрические, энергетические и спектральные параметры межмолекулярных комплексов 1:1 с водородными связями, образованными Me_3PO с донорами протонов 1–70 (PCM, $\epsilon = 4.7$). Численные значения даны в следующих единицах: ΔE в кДж·моль⁻¹, V и G в кДж·моль⁻¹·Бор⁻³, $q_1 = 0.5 \cdot (r_1 - r_2)$ и $q_2 = r_1 + r_2$ в Å, α и β в градусах, $\Delta\delta\text{H}$ и $\Delta\delta\text{P}$ в м.д. и $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ в см⁻¹. В последнем столбце указан тип дополнительного нековалентного взаимодействия в комплексе (см. подробности в тексте и на Рисунке 2.7).

№	Донор протона	ΔE	G	V	q_1	q_2	α	β	$\Delta\delta\text{H}$	$\Delta\delta\text{P}$	$\Delta\nu_{\text{P=O}}$	Тип доп. вз-я
ОН доноры протона												
1	Вода	30.08	84.29	84.18	-0.391	2.746	132.2	179.1	4.9	5.7	-18.1	–
2	Метанол	29.68	85.97	86.19	-0.390	2.740	134.3	178.7	5.3	5.9	-16.5	–
3	Фторметанол	42.27	112.79	125.71	-0.329	2.643	133.9	176.6	6.5	8.9	-27.8	–
4	Дифторметанол	49.20	136.54	166.97	-0.274	2.577	133.9	176.0	8.3	11.0	-37.7	1
5	Трифторметанол	62.80	170.43	231.10	-0.216	2.501	136.0	176.8	9.7	13.5	-50.1	1
6	Хлорметанол	46.24	124.88	145.04	-0.305	2.608	134.4	176.8	7.8	10.0	-35.4	1
7	Дихлорметанол	53.58	155.97	201.21	-0.242	2.531	137.0	174.4	9.8	12.1	-47.1	1
8	Этанол	28.06	83.32	82.54	-0.396	2.751	135.8	178.2	5.4	5.1	-16.0	–
9	2,2,2-Трифторэтанол	40.35	108.13	118.25	-0.339	2.657	134.9	176.9	6.2	8.3	-18.8	1
10	Муравьиная кислота	49.41	140.12	175.02	-0.266	2.572	128.3	175.8	8.1	12.9	-47.2	1
11	Уксусная кислота	45.26	130.12	157.47	-0.285	2.596	127.4	175.2	7.6	12.1	-42.6	1
12	Хлоруксусная кислота	53.22	151.70	196.19	-0.245	2.544	129.2	175.2	8.8	13.5	-51.7	1
13	Дихлоруксусная кислота	59.39	164.86	222.64	-0.221	2.517	129.4	176.1	9.3	15.5	-63.3	1
14	Трихлоруксусная кислота	63.16	176.97	248.87	-0.200	2.493	130.0	176.1	10.0	16.4	-69.3	1
15	Трифторуксусная кислота	64.79	181.39	259.15	-0.191	2.486	130.4	176.3	10.1	16.7	-74.1	1
16	Бензойная кислота	46.79	134.86	165.78	-0.277	2.584	127.4	175.0	8.1	12.6	-46.7	1
17	Пентафторбензойная кислота	56.36	160.31	213.33	-0.229	2.527	129.6	175.5	9.1	14.7	-58.1	1
18	Метансульфоновая кислота	65.10	187.50	276.06	-0.179	2.476	128.5	177.0	8.7	18.4	-35.1	1
19	Бензолсульфоновая кислота	64.42	186.23	273.13	-0.180	2.478	128.5	176.3	10.4	17.7	-27.0	1
20	п-Толуолсульфокислота	61.34	188.26	279.14	-0.174	2.474	130.6	175.6	10.8	17.1	-54.5	1
21	Фенилфосфоновая кислота	54.06	149.00	191.91	-0.251	2.547	129.2	178.8	8.9	14.5	-51.0	1
22	Фенол	40.42	107.85	118.34	-0.337	2.657	136.8	177.7	6.5	7.1	-27.1	2
23	2-нитрофенол	52.55	129.06	153.17	-0.294	2.596	134.1	178.0	7.7	10.3	-40.8	2
24	3-нитрофенол	48.99	121.78	139.32	-0.310	2.614	142.7	177.9	7.1	8.5	-27.0	2
25	4-нитрофенол	52.03	128.37	150.93	-0.296	2.596	139.1	179.5	7.4	9.5	-39.9	2
НН доноры протона												
26	Аммиак	12.00	41.64	35.30	-0.513	3.071	130.6	177.0	2.9	2.2	-8.6	–
27	Диметиламин	11.90	43.84	37.27	-0.506	3.052	137.9	179.0	3.0	1.9	-7.9	–
28	Азиридин	15.62	50.30	44.06	-0.479	3.004	133.2	175.9	3.2	3.2	-9.4	–
29	Азетидин	11.70	42.41	36.26	-0.513	3.066	132.4	177.7	2.8	2.1	-7.4	–
30	Пирролидин	12.00	41.31	35.41	-0.518	3.080	130.4	177.2	2.7	2.0	-8.0	–
31	Пиперидин	11.55	42.00	35.80	-0.515	3.068	133.1	179.0	2.9	2.0	-7.7	–
32	Пиперазин	11.83	41.31	35.15	-0.517	3.077	134.0	176.5	3.0	1.7	-7.8	–

33	2-Пирролидон	26.94	69.32	66.78	-0.409	2.873	121.8	174.1	4.7	8.0	-25.7	1
34	Пиррол	28.06	77.45	74.03	-0.387	2.826	142.3	179.7	4.3	4.9	-14.5	-
35	Имидазол	33.68	88.12	87.70	-0.359	2.779	147.2	178.9	4.7	5.7	-16.0	-
36	Пиразол	33.35	87.87	89.42	-0.359	2.781	139.0	177.2	4.5	6.1	-19.3	-
37	1,4-Дигидропиразин	20.18	64.69	58.51	-0.427	2.896	142.2	179.8	4.5	3.6	-11.5	-
NH⁺ доноры протона												
38	Аммоний	77.43	157.15	210.79	-0.205	2.582	151.2	175.5	9.8	14.1	-47.6	-
39	Диметиламмоний	69.12	137.33	166.42	-0.253	2.633	159.6	174.6	7.6	12.6	-33.8	-
40	Триметиламмоний	67.45	134.39	159.89	-0.263	2.642	160.7	175.7	7.2	12.7	-34.1	-
41	Имидазолий	66.29	142.22	178.05	-0.240	2.608	150.1	176.0	7.6	12.5	-33.3	-
42	Пиридиний	70.04	148.19	186.87	-0.233	2.600	154.4	175.9	7.3	13.5	-39.3	-
43	2-Пиколиний	66.30	136.95	165.52	-0.255	2.627	157.9	177.3	6.9	11.8	-36.7	2
44	3-Пиколиний	68.16	144.79	180.06	-0.240	2.608	155.5	174.9	7.1	12.8	-37.3	-
45	4-Пиколиний	67.11	142.46	176.39	-0.244	2.613	153.8	176.8	7.2	12.7	-40.0	-
46	3,5-Лутидиний	66.80	142.76	176.62	-0.244	2.613	153.5	177.0	7.0	12.5	-39.4	-
47	2,6-Лутидиний	61.13	126.52	147.81	-0.274	2.656	158.1	175.7	6.7	10.7	-34.7	-
48	2,4,6-Коллидиний	58.65	124.70	144.13	-0.278	2.661	160.1	175.3	6.6	10.3	-27.1	2
49	2-(Диметиламино)пиридиний	55.79	109.71	120.29	-0.309	2.705	158.8	164.0	5.8	10.6	-34.2	2
50	3-(Диметиламино)пиридиний	64.44	137.12	166.46	-0.254	2.627	153.2	174.2	6.8	12.1	-35.2	-
51	4-(Диметиламино)пиридиний	57.36	123.90	144.06	-0.279	2.658	152.5	177.2	6.6	10.8	-28.8	-
52	3,5-(Диметиламино)пиридиний	60.35	130.32	154.27	-0.267	2.644	153.8	177.4	6.5	11.4	-36.1	-
53	3,4,5-(Триметокси)пиридиний	63.57	136.19	162.33	-0.258	2.626	164.6	176.3	6.9	11.1	-28.3	-
54	3,4,5-Трифторпиридиний	85.05	183.05	257.61	-0.171	2.535	153.4	175.5	8.9	16.8	-58.7	-
55	3,4,5-Трихлорпиридиний	81.76	177.11	244.30	-0.182	2.546	151.1	176.2	8.7	16.3	-72.4	-
56	3,5-Диаминопиридиний	63.92	137.72	167.75	-0.253	2.625	153.3	176.9	6.8	12.0	-37.3	-
СН доноры протона												
57	Трифторэтилен	14.86	44.54	36.38	-0.468	3.107	148.7	176.1	2.7	2.0	-7.3	-
58	Трихлорэтилен	14.78	45.53	37.63	-0.463	3.102	145.5	172.4	2.6	2.1	-8.4	-
59	Ацетилен	14.84	47.83	39.08	-0.453	3.061	149.2	179.9	3.2	1.6	-7.7	-
60	Фторацетилен	15.87	49.54	40.27	-0.444	3.042	150.2	179.5	3.5	1.6	-7.6	-
61	Цианистый водород	30.77	81.55	77.71	-0.340	2.872	149.5	179.4	4.8	4.9	-18.2	-
62	Тринитрометан	41.71	102.36	108.31	-0.293	2.818	144.9	179.3	5.3	8.6	-31.8	1
63	1,1-Динитроэтан	25.38	61.08	54.30	-0.408	3.012	141.4	165.5	3.3	4.7	-19.5	-
64	2-Нитропропан	9.82	27.02	23.03	-0.576	3.334	120.9	173.8	1.8	2.8	-7.8	1
65	Трихлорметан	22.11	61.64	54.65	-0.408	2.997	147.8	179.3	2.8	4.1	-11.6	-
66	Дихлорметан	14.94	45.22	38.10	-0.469	3.114	141.7	178.4	2.6	2.5	-9.0	-
67	Хлорметан	7.34	28.67	23.42	-0.558	3.292	142.2	178.1	2.0	1.0	-4.3	-
68	Метан	0.19	8.62	7.13	-0.825	3.832	153.2	178.7	0.8	0.5	-0.2	-
69	Трифторметан	18.89	53.51	45.21	-0.435	3.053	156.1	177.2	2.4	2.8	-7.8	-
70	Трибромметан	19.29	59.47	52.31	-0.413	3.008	147.1	179.3	2.6	4.2	-11.4	-

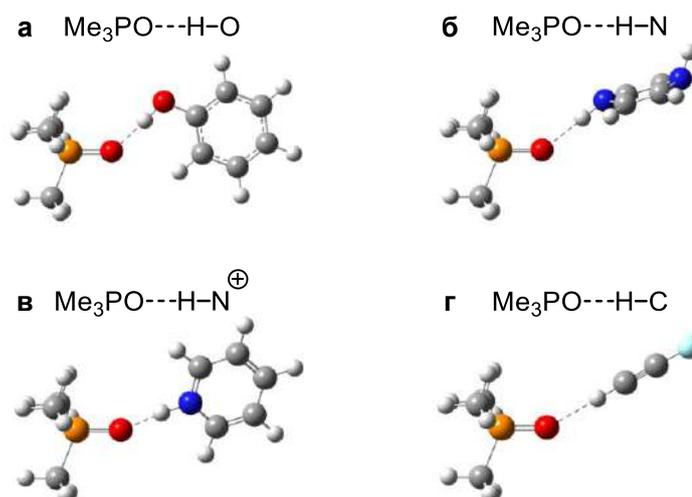


Рисунок 2.6. Типичные структуры комплексов с водородными связями (а) $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HO}$, (б) $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}$, (в) $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}^+$ и (г) $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HC}$. Комплексы с фенолом (22), 1,4-дигидропирозином (37), катионом пиридиния (42) и фторацетиленом (60) взяты в качестве примеров.

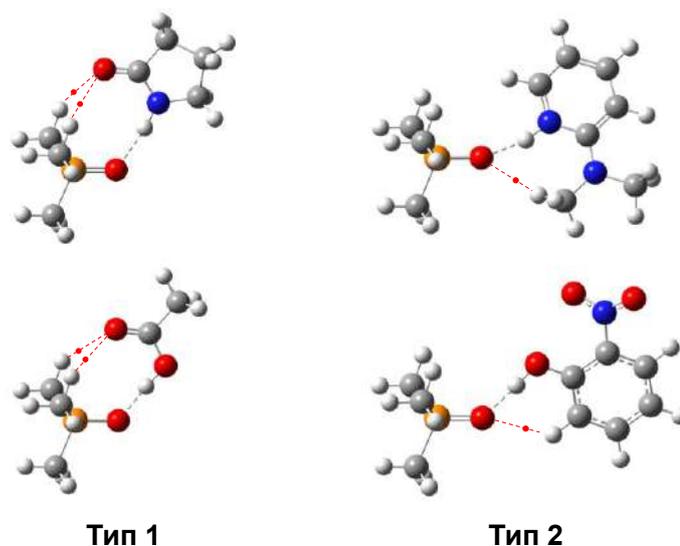


Рисунок 2.7. Примеры комплексов $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}$ и $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HO}$ с дополнительными водородными связями (обозначены красными пунктирными линиями). Тип 1: взаимодействие одного или двух протонов Me_3PO с электроотрицательным атомом в молекуле АН. Тип 2: взаимодействие неподеленных пар атома кислорода Me_3PO с СН-протонами в молекуле АН. Положения критической точки связи (3, -1) показаны красными точками. В качестве примеров взяты комплексы с 2-пирролидоном (33), 2-(диметиламино)пиридинием (49), уксусной кислотой (11) и 2-нитрофенолом (23).

Геометрия водородной связи: углы

Диаграммы распределения углов $P=O\cdots H$ (α) и $O\cdots HA$ (β) представлены на Рисунке 2.8а,б соответственно. Углы построены в виде круговых гистограмм с шагом 10° : направление столбца отображает диапазон углов, а высота столбца показывает количество таких комплексов. Распределение углов α (Рисунок 2.8а) указывает на существование двух типов комплексов. Первый максимум распределения близок к 135° (с размахом от 120° до 150°), что означает образование водородной связи вдоль направления локализации неподеленной пары атома кислорода в Me_3PO . К этой группе относятся почти все нейтральные комплексы, за исключением трех комплексов Me_3PO со слабыми донорами протонов CH :

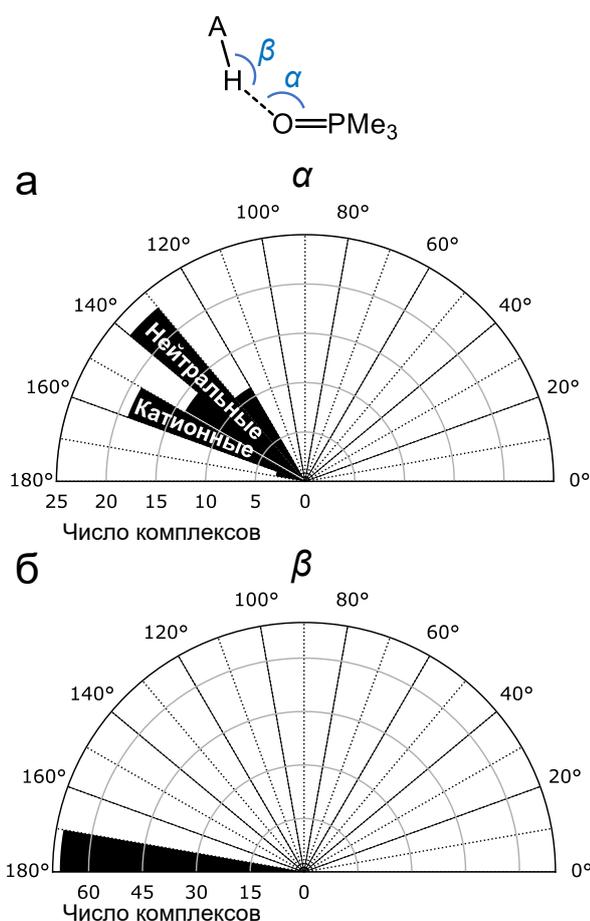


Рисунок 2.8. Диаграммы распределения углов α (а) и β (б) в исследованных комплексах 1:1.

фторацетилен (60), метан (68) и трифторметан (69). Второй максимум распределения углов α близок к 155° (охватывает диапазон от 150° до 165°) и включает все комплексы с катионными донорами протонов. Угол β для большинства комплексов близок к линейному (Рисунок 2.8б). Одни из самых больших отклонений от линейности наблюдаются для комплексов с дополнительными взаимодействиями, например, комплексы с донорами протонов 7, 33, 49 и 64.

Геометрия водородной связи: корреляция между r_1 и r_2

Расстояния водородной связи r_1 и r_2 (см. определение на Рисунке 2.5 слева) взаимозависимы, что наблюдалось для многих комплексов с водородной связью [26,27]. Часто вместо расстояний r_1 и r_2 удобнее использовать эквивалентные естественные координаты q_1 , q_2 (см. Раздел 1.2). Корреляция между q_1 и q_2 для исследованных комплексов 1:1 показана на Рисунке 2.9. Сплошные линии построены по уравнениям (1.1)–(1.3) (см. Раздел 1.2) с использованием численных параметров, указанных в работах [28,29] и приведенных в Таблице 2.2. Линии имеют такую же цветовую кодировку, как и точки данных. Наблюдается общая закономерность: чем ближе протон к центру водородной связи (меньше $|q_1|$), тем короче связь (меньше q_2). Это правило справедливо и для комплексов с дополнительными взаимодействиями. Видно, что модель порядков связи хорошо описывает результаты вычислений: все точки данных почти идеально лежат на корреляционных кривых.

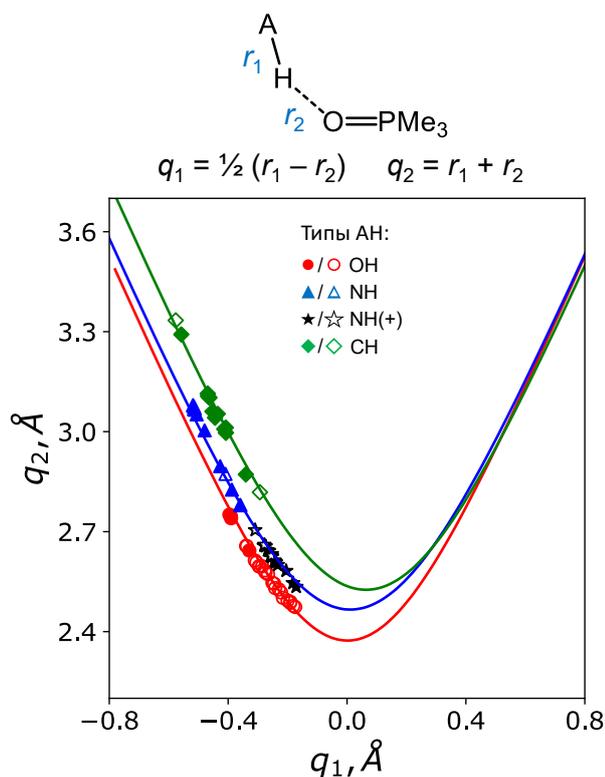


Рисунок 2.9. Корреляция между естественными координатами q_2 и q_1 водородной связи в исследованных комплексах 1:1. Сплошные линии соответствуют корреляционным кривым, полученным из уравнений (1.1)–(1.3) (см. Раздел 1.2). Параметры кривых взяты из работ [28,29] и приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2. Значения коэффициентов r_1^0 , r_2^0 , b_1 и b_2 (в Å) в уравнениях (1.1)–(1.3), были взяты из работ [28,29] и использованы для построения сплошных линий на Рисунке 2.9.

Коэффициент	Тип водородной связи		
	O...HO	O...HN	O...HC
r_1^0	0.960	0.985	1.070
r_2^0	0.960	0.960	0.942
b_1	0.322	0.381	0.370
b_2	0.322	0.371	0.371

Энергия водородной связи: ΔE и G , V

Существование критической точки связи между двумя атомами указывает на притягательное взаимодействие между ними, то есть на химическую связь. Ряд исследований [44,45,79] посвящен установлению корреляций между прочностью связи и электронными параметрами, рассчитанными в КТС. Среди таких параметров локальные плотности кинетической G и потенциальной V энергии электронов используются наиболее широко. На Рисунке 2.10 показана корреляция между ΔE и G для комплексов 1:1, образованных Me_3PO и донорами протонов 1–70. Аналогичный график для V показан в Приложении А (Рисунок А1).

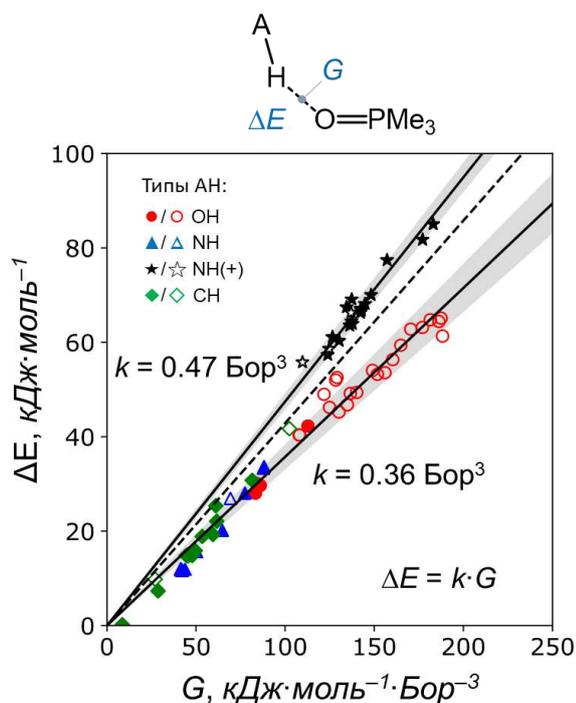


Рисунок 2.10. Корреляция между энергией водородной связи ΔE и локальной плотностью кинетической энергии электронов G . Сплошные линии соответствуют уравнению $\Delta E = k \cdot G$. Коэффициенты k различаются для комплексов с катионными ($k = 0.47 \text{ Бор}^3$) и электронейтральными ($k = 0.36 \text{ Бор}^3$) донорами протонов АН. Серые области указывают на стандартную ошибку полученных значений k . Пунктирная линия ($k = 0.43 \text{ Бор}^3$) построена по результатам, полученным в работах [44,45].

Прочность водородных связей ΔE в исследуемом ряду комплексов 1:1 варьируется в широких пределах (от 0 до 85 кДж·моль⁻¹). Общее изменение G составляет примерно 200 кДж·моль⁻¹·Бор⁻³. Корреляция между ΔE и G кажется линейной, $\Delta E = k \cdot G$, а значения коэффициентов пропорциональности k , полученные методом наименьших квадратов, различаются для комплексов с электронейтральными молекулами АН ($k = 0.36 \pm 0.02$ Бор³) и катионными молекулами АН ($k = 0.47 \pm 0.01$ Бор³). О таком эффекте сообщалось ранее для различных комплексов с водородными связями [42,158]. Наличие дополнительных взаимодействий, по-видимому, не оказывает существенного влияния на корреляцию $\Delta E(G)$. Заметим, что промежуточное значение коэффициента пропорциональности $k = 0.43$ Бор³ ранее сообщалось в работах [44,45] для широкого набора комплексов.

На Рисунке 2.11 показана очень хорошая нелинейная корреляция $G(V)$ для комплексов как с нейтральными, так и с катионными молекулами. Корреляция сохраняется и для комплексов с дополнительными взаимодействиями. Корреляция на Рисунке 2.11 хорошо описывается степенной функцией $G = 3.62 \cdot V^{0.71}$. Ранее о подобной корреляции между G и V сообщалось в работе [46]. Однако более поздние исследования [44,45] предполагают линейную корреляцию между ΔE , V и G , где отклонение от линейности можно было увидеть только для самых сильных водородных связей.

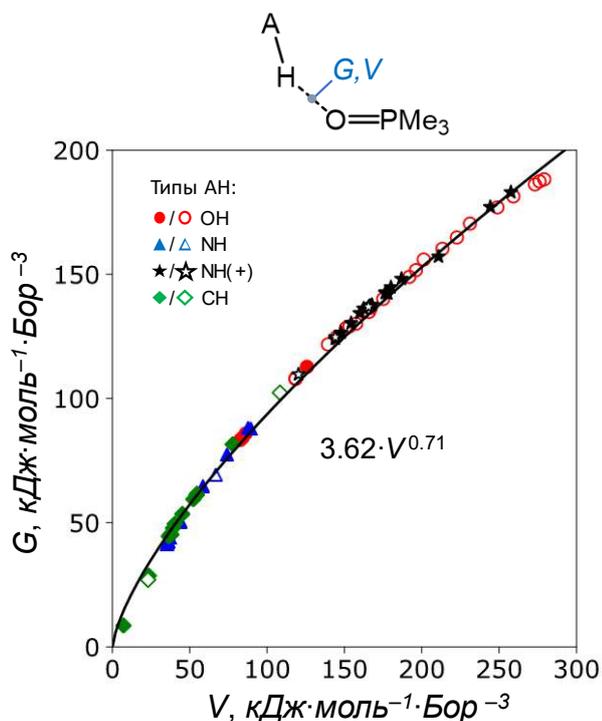


Рисунок 2.11. Корреляция между локальными плотностями кинетической G и потенциальной V энергии электронов. Сплошная линия соответствует уравнению $G = 3.62 \cdot V^{0.71}$.

Энергия водородной связи и частота колебаний P=O

Изменение частоты валентных колебаний протоноакцепторной группы потенциально является одним из наиболее полезных параметров в ИК спектроскопии для обнаружения водородных связей [87–90]. Преимущество использования частот колебательных полос в качестве ИК-зонда состоит в том, что почти во всех реальных случаях относительно короткое время жизни комплексов не приводит к усреднению полос, в отличие от ЯМР-зондов, обсуждаемых в следующих разделах.

Для исследованного набора комплексов 1:1 частота валентных колебаний P=O уменьшается при комплексообразовании, и абсолютная величина ее изменения $|\Delta\nu_{\text{P=O}}|$ составляет от 0.2 см^{-1} до 74 см^{-1} (см. Таблицу 2.1). На

Рисунке 2.12а,б показаны корреляции между ΔE , G и $|\Delta\nu_{P=O}|$ соответственно. Ранее корреляции между энергией и частотой валентных колебаний для комплексов с водородной связью типа FHF описывали с помощью степенной функции [86]. Мы также использовали степенную функцию для подбора корреляции между G и $\Delta\nu_{P=O}$ по методу наименьших квадратов, что дало $G = 14.02 \cdot |\Delta\nu_{P=O}|^{0.62}$ (сплошная линия на Рисунке 2.12б).

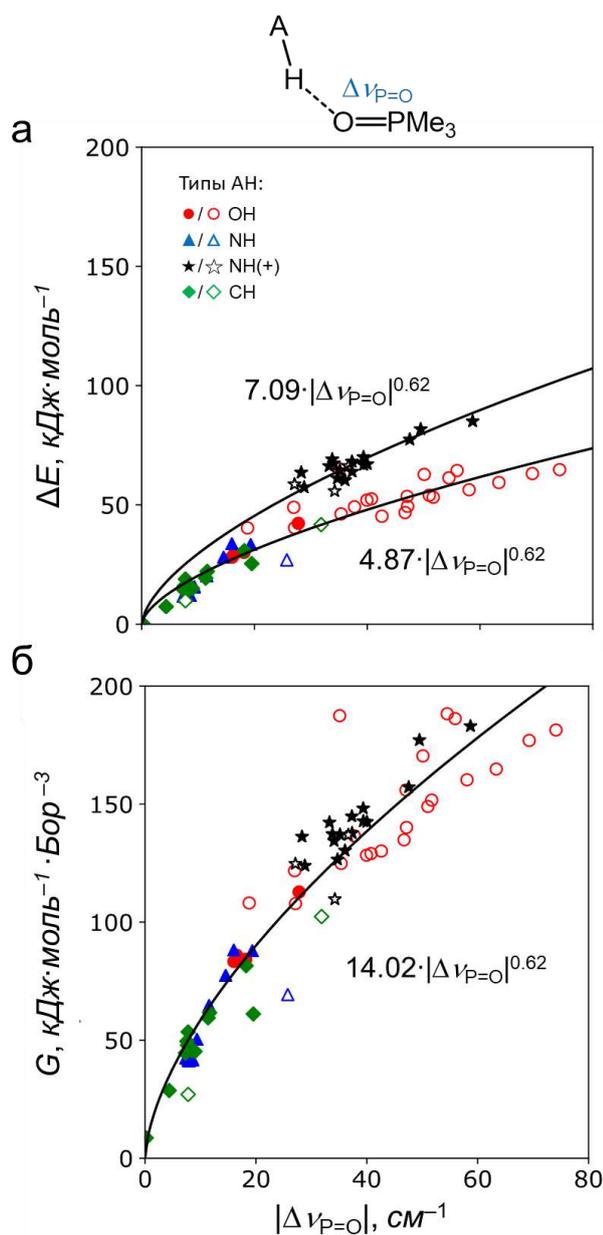


Рисунок 2.12. Корреляции между (а) энергией водородной связи ΔE и изменением частоты колебания $|\Delta\nu_{P=O}|$ и (б) плотностью локальной кинетической энергии электронов G и $|\Delta\nu_{P=O}|$. Сплошные линии соответствуют результатам аппроксимации по методу наименьших квадратов.

Корреляции между ΔE и $|\Delta\nu_{\text{P=O}}|$ (см. Рисунок 2.12а) различаются для комплексов с нейтральными и катионными донорами протонов. Поскольку корреляция $\Delta E(G)$ является линейной (Рисунок 2.10), а корреляция $G(|\Delta\nu_{\text{P=O}}|)$ является степенной функцией, то $\Delta E(|\Delta\nu_{\text{P=O}}|)$ также должна описываться степенной функцией. Зафиксировав значение показателя степени равным 0.62, мы получили $\Delta E = 4.87 \cdot |\Delta\nu_{\text{P=O}}|^{0.62}$ для комплексов с нейтральными молекулами и $\Delta E = 7.09 \cdot |\Delta\nu_{\text{P=O}}|^{0.62}$ для комплексов с катионными молекулами (см. сплошные линии на Рисунке 2.12а). Отметим, что $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ более чувствительно к образованию более прочных водородных связей. Следовательно, точность оценки ΔE снижается для более слабых комплексов.

Энергия водородной связи и химические сдвиги ^1H ЯМР

Химический сдвиг мостикового протона увеличивается при комплексообразовании: чем прочнее комплекс, тем более деэкранирован протон (см. Рисунок 2.13а).

Для комплексов 1:1 с донорами протонов **1–70** общий диапазон изменения химических сдвигов ^1H ЯМР составляет около 11 м.д. Корреляция между энергией связи ΔE и химическим сдвигом сигнала протона при комплексообразовании $\Delta\delta\text{H}$ различна для комплексов с катионными и нейтральными молекулами; коэффициент корреляции составляет 9.2 ± 0.5 кДж·моль $^{-1}$ ·м.д. $^{-1}$ для заряженных комплексов (с донорами протонов NH^+) и 6.1 ± 0.7 кДж·моль $^{-1}$ ·м.д. $^{-1}$ для электронейтральных комплексов (с донорами протонов OH , SH и NH); это различие отсутствует в корреляции G и $\Delta\delta\text{H}$ (Рисунок 2.13б): коэффициент корреляции 17.9 ± 1.6 кДж·моль $^{-1}$ ·Бор $^{-3}$ ·м.д. $^{-1}$ справедлив для всех комплексов. Некоторый разброс точек может быть связан с наличием дополнительных

нековалентных взаимодействий, однако в целом это не нарушает общей линейной зависимости.

О линейности корреляции между энергией водородной связи и химическим сдвигом мостикового протона ранее сообщалось для различных водородно-связанных комплексов [42,85,159–161]. хотя коэффициенты пропорциональности довольно сильно различаются в зависимости от набора рассматриваемых комплексов. Приблизительно, для нейтральных комплексов большинство этих коэффициентов лежат в диапазоне 4–11 кДж·моль⁻¹·м.д.⁻¹, что хорошо согласуется с представленным в этом разделе значением 6.1 кДж·моль⁻¹·м.д.⁻¹.

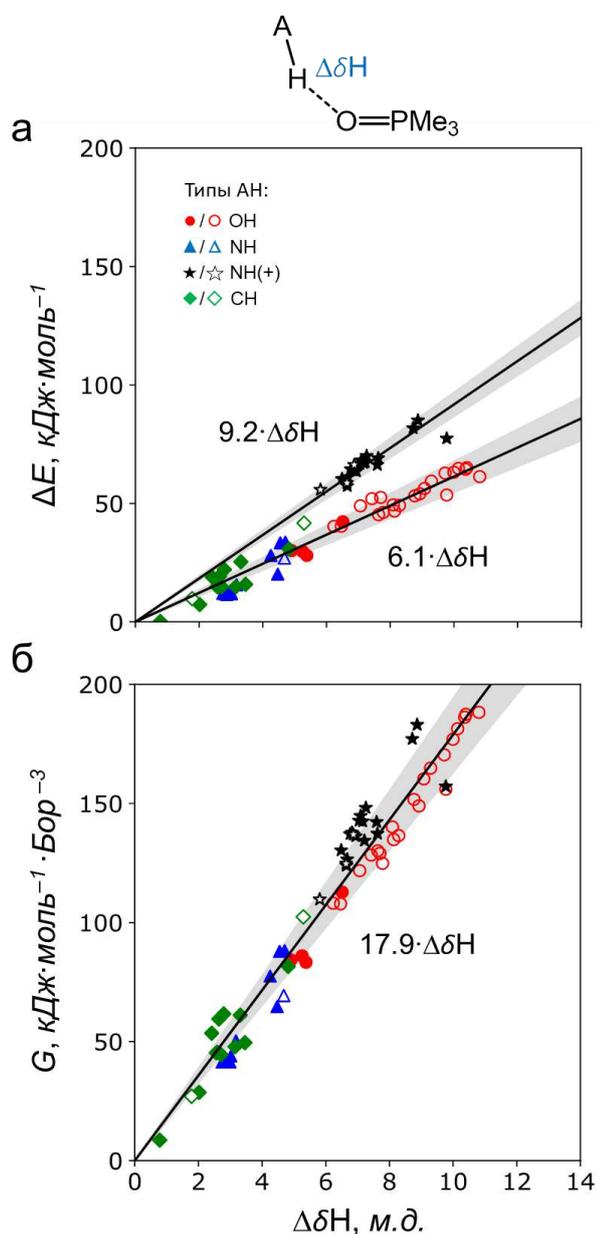


Рисунок 2.13. Корреляции (а) ΔE и изменения химического сдвига мостикового протона $\Delta\delta\text{H}$, (б) локальной плотности кинетической энергии электронов G и $\Delta\delta\text{H}$ для исследованных комплексов 1:1. Сплошные линии соответствуют результатам аппроксимации по методу наименьших квадратов. Серые области отображают стандартную ошибку аппроксимации.

Энергия водородной связи и химические сдвиги ^{31}P ЯМР

Другим потенциально информативным параметром для оценки энергии водородной связи является изменение химического сдвига ^{31}P ЯМР при комплексообразовании, $\Delta\delta\text{P}$. Оценка информативности (полезности) этого параметра была одной из основных целей этой части работы. Недавно были опубликованы несколько работ, в которых предприняты попытки использовать δP для характеристики водородных связей [124,128,136,137]. Практически в каждом случае авторы видели значительный потенциал в δP , но для оценки надежности этого параметра и установления предела его применимости, по-видимому, необходимы дальнейшие исследования. В случае исследованных нами комплексов, как видно из Рисунка 2.14, δP чувствителен к образованию водородной связи, $\Delta\delta\text{P}$ изменяется в широком диапазоне от 0 до 20 м.д.

Корреляции между энергией водородной связи ΔE , локальной плотностью кинетической энергии электронов G и $\Delta\delta\text{P}$ кажутся нелинейными, как показано на Рисунке 2.14а,б соответственно. Напротив, корреляция между локальной плотностью потенциальной энергии электронов V и $\Delta\delta\text{P}$ вполне линейна (см. Рисунок 2.14в) с коэффициентом корреляции 14.51 ± 1.30 кДж·моль $^{-1}$ ·Бор $^{-3}$ ·м.д. $^{-1}$ для комплексов 1:1 как с нейтральными, так и с катионными донорами протонов. Нелинейные корреляции $\Delta E(\Delta\delta\text{P})$ и $G(\Delta\delta\text{P})$ могут быть аппроксимированы степенными функциями с фиксированным значением показателя 0.71, как показано на Рисунке 2.14а,б; $\Delta E = 8.63 \cdot \Delta\delta\text{P}^{0.71}$ для комплексов Me_3PO с нейтральными молекулами, $\Delta E = 11.17 \cdot \Delta\delta\text{P}^{0.71}$ для комплексов с катионными молекулами и $G = 23.87 \cdot \Delta\delta\text{P}^{0.71}$ для всех комплексов. В целом, мы оцениваем точность определения энергии по химическому сдвигу ^{31}P ЯМР около 10%. Спектральные параметры $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ и $\Delta\delta\text{P}$, по-видимому, передают аналогичную информацию (см. их взаимозависимость в Приложении А, на Рисунке А2), хотя оценка ΔE по $\Delta\delta\text{P}$ несколько более точная. С одной стороны,

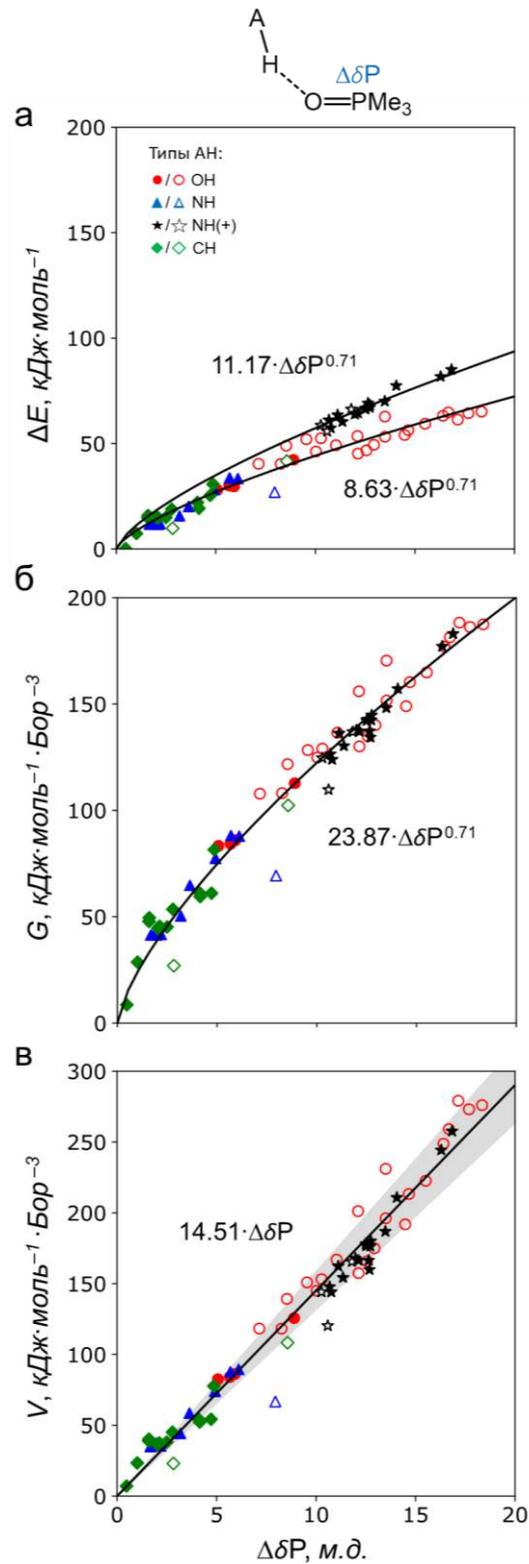


Рисунок 2.14. Корреляции $\Delta\delta\text{P}$ и (а) энергии водородной связи ΔE , (б) локальной плотности кинетической энергии электронов G и (в) локальной плотности потенциальной энергии электронов V . Сплошные линии соответствуют результатам аппроксимации по методу наименьших квадратов. Серые области отображают стандартную ошибку аппроксимации.

спектры ^{31}P ЯМР имеют преимущество в том, что содержат один сигнал ^{31}P молекулы $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$, что делает спектральное отнесение тривиальным.

С другой стороны, экспериментально ИК спектроскопия может быть более быстрым способом оценки энергии комплексообразования, поскольку она не требует измерения серии образцов для приближения к пределу «бесконечного разбавления».

Корреляция между pK_a и $\Delta\delta\text{P}$

Еще одной важной характеристикой доноров протона является величина pK_a . Ранее в работах [124,136,137] методом спектроскопии ^{31}P ЯМР были изучены комплексы триэтилфосфиноксида с различными ОН-кислотами Брэнстеда (фенолами, спиртами, силанолами, карбоновыми кислотами, бороновыми кислотами и т.п.) в апротонных органических растворителях. В этих публикациях были предложены линейные корреляции между значениями δP и pK_a кислот с различными коэффициентами корреляции для каждого из химических классов [136,137], а также отдельно для слабых и сильных кислот [124]. В этой части работы мы протестировали, выполняется ли подобная корреляция для набора соединений 1–70. Экспериментальные значения pK_a , найденные в литературе для этих доноров протона (в воде при 25 °С), перечислены в Приложении А, Таблица А1. На Рисунке 2.15 показаны корреляции между $\Delta\delta\text{P}$ и значениями pK_a для фенолов, спиртов, карбоновых кислот и бензойных кислот, изученных в этой работе (закрашенные символы) и собранных из работ [124,136,137] для ОН-кислот с одной ОН-группой (выколотые символы). Несмотря на значительный разброс точек данных, для каждого класса доноров протона сохраняется линейная корреляция. Наклоны корреляционных прямых, наблюдаемые в данной работе и в литературе для спиртов, хорошо совпадают, тогда как в других случаях имеются

некоторые отклонения. Однако, видна общая тенденция для всех классов: $\Delta\delta P$ увеличивается при уменьшении pK_a внутри каждого класса химических соединений.

Корреляционные прямые для всех видов ОН доноров протона показаны пунктирными линиями для литературных данных и сплошными линиями для комплексов 1:1, рассмотренных в нашем исследовании. Наклоны прямых достаточно близки, однако вычисленные в этой части работы значения $\Delta\delta P$ на 5–6 м.д. выше по сравнению с экспериментальными (это может быть связано с димеризацией $R_3P=O$, эффектами сольватации, а также эффектами замены заместителей в фосфиноксиде – этилы в литературе и метилы в этой работе). В целом для всех комплексов значения δP уменьшаются примерно на 1 м.д. при уменьшении pK_a на 1.0–1.3 единицы.

Для комплексов триметилфосфиноксида с другими типами доноров протона (NH, NH^+ и CH) определить общую тенденцию трудно из-за большого разброса точек (см. Приложение А, Рисунок А3).

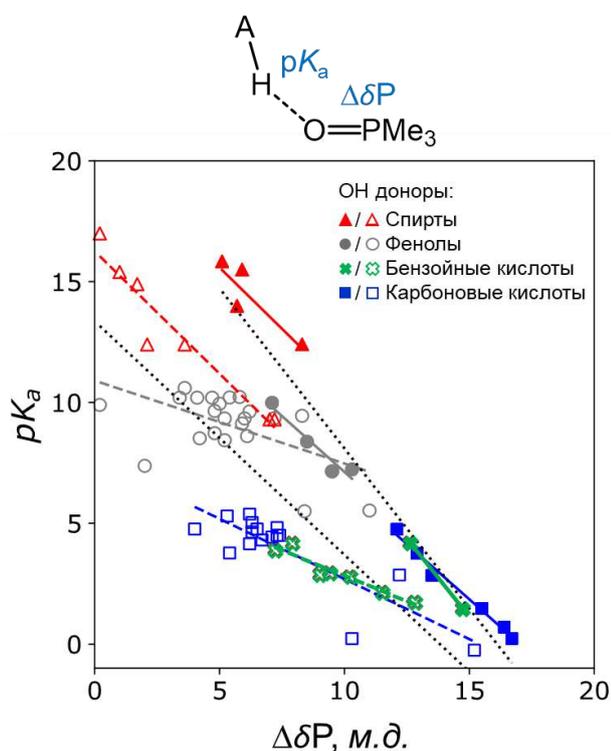


Рисунок 2.15. Корреляция между $\Delta\delta P$ и pK_a для комплексов 1:1 с различными OH кислотами: спиртами (красные треугольники), фенолами (серые круги), бензойными кислотами (зеленые кресты) и карбоновыми кислотами (синие квадраты), которые были изучены в этой работе (закрашенные символы) или собраны из работ [124,136,137] (выколотые символы). Сплошные линии соответствуют аппроксимации точек данных (см. дополнительную информацию в тексте).

2.4. Комплексы Me_3PO с двумя водородными связями

В этом разделе мы обсуждаем корреляции между геометрическими, энергетическими, ЯМР и ИК спектральными характеристиками комплексов 1:2 и 1:1, а также эффекты кооперативности (антикооперативности) на тех же параметрах.

Равновесные геометрии некоторых комплексов 1:2 с $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ (Рисунок 2.16а), $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ (Рисунок 2.16б), $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}^+$ (Рисунок 2.16в) и $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ (Рисунок 2.16г) водородными связями показаны на примере комплексов Me_3PO с фенолом (**22**), пирролом (**34**), имидазолием (**41**) и фторацетиленом (**60**). Во всех исследованных комплексах водородные связи близки к линейным и образованы в направлении локализации неподеленных пар атома кислорода в Me_3PO . Образование каждой водородной связи подтверждалось наличием критической точки связи между атомом кислорода фосфиноксида Me_3PO и атомами водорода обеих протонодонорных групп двух молекул АН.

Числовые значения геометрических, энергетических, ИК и ЯМР спектральных параметров, а также величин кооперативности (антикооперативности) на них собраны в Таблице 2.3 для комплексов 1:2, образованных Me_3PO и донорами протона **1–70**, в хлороформе. Индивидуальные параметры для каждой водородной связи в одном и том же комплексе 1:2, такие как длины водородных связей, химические сдвиги мостиковых протонов и QТАИМ параметры, рассчитанные в критических точках связей близки по значениям к друг к другу (разброс значений менее 5%) и указаны в Таблице 2.3 для одной из водородных связей. Иными словами, в комплексах 1:2 молекула Me_3PO образует симметричным образом две эквивалентные водородные связи. Дополнительные энергетические и геометрические параметры комплексов 1:2 перечислены в Приложении А, Таблица А2. Напомним, что все характеристики для комплексов 1:1 с теми же донорами протона **1–70** были даны в Таблице 2.1.

В следующих разделах мы обсудим изменения энергетических, геометрических и спектральных параметров, а также изменения в распределениях функций локализации электронов (ФЛЭ) и электростатического потенциала (ЭСП) вблизи акцепторной группы P=O при образовании водородных связей.

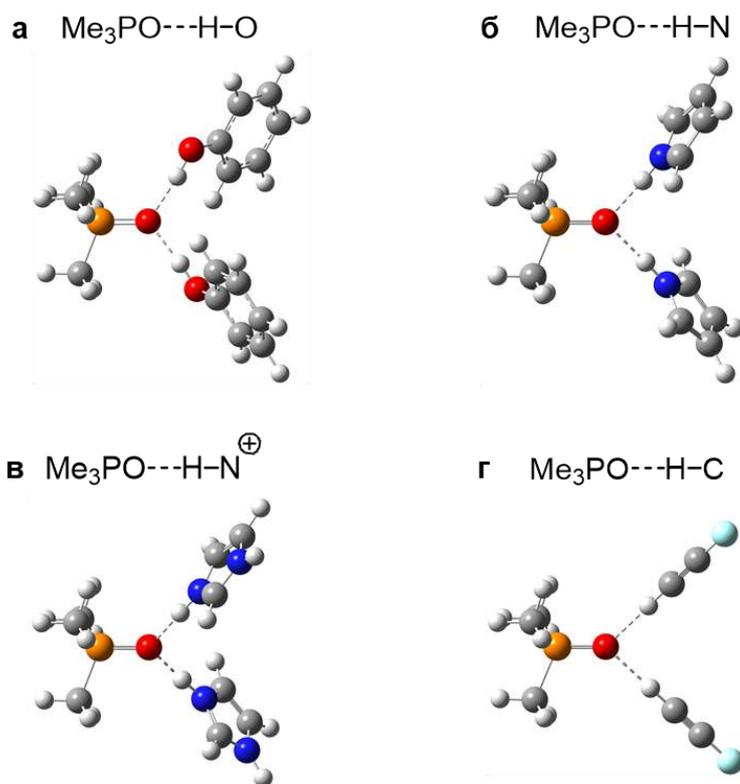


Рисунок 2.16. Типичные структуры комплексов 1:2 с (а) $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HO}$, (б) $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}$, (в) $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}^+$ и (г) $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HC}$ типами водородной связи. В качестве примеров выбраны комплексы с (а) фенолом (**22**), (б) пирролом (**34**), (в) имидазолием (**41**) и (г) фторацетиленом (**60**).

Таблица 2.3. Энергетические, геометрические, ИК и ЯМР спектральные параметры комплексов 1:2, образованных Me_3PO и донорами протона **1–70**, в хлороформе (PCM, $\epsilon = 4.7$): энергия водородной связи ΔE^a и полная энергия образования комплекса ΔE^t (в кДж·моль⁻¹), межатомные расстояния r_2^a (в Å); изменения химических сдвигов ¹H и ³¹P ЯМР, $\Delta\delta\text{H}^a$ и $\Delta\delta\text{P}^t$ (в м.д.), и частот валентного колебания группы P=O, $\Delta\nu_{\text{P=O}}^t$ (в см⁻¹), а также величины кооперативных (антикооперативных) эффектов на энергии $\Delta\Delta E/\Delta E$ ($\Delta\Delta E = \Delta E^a - \Delta E$), геометрии $\Delta r_2/r_2$ ($\Delta r_2 = r_2^a - r_2$), химических сдвигах ЯМР, $\Delta\Delta\delta\text{H}$ и $\Delta\Delta\delta\text{P}$ (в м.д.), и частотах валентных колебаний группы P=O $\Delta\Delta\nu_{\text{P=O}}$ (в см⁻¹), которые были рассчитаны с использованием параметров комплексов 1:1 с теми же донорами протона, взятых из Таблицы 2.1. Некоторые другие энергетические и геометрические параметры исследованных комплексов 1:2 собраны в Приложении А, Таблица А2.

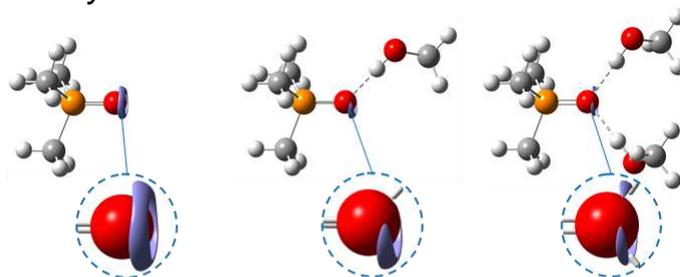
No.	Донор протона	ΔE^a	ΔE^t	$\Delta\Delta E/\Delta E$	r_2^a	$\Delta r_2/r_2$	$\Delta\delta\text{H}^a$	$\Delta\Delta\delta\text{H}$	$\Delta\delta\text{P}^t$	$\Delta\Delta\delta\text{P}$	$\Delta\nu_{\text{P=O}}^t$	$\Delta\Delta\nu_{\text{P=O}}$
ОН доноры протона												
1	Вода	27.39	57.47	-0.09	1.790	0.015	4.4	-0.5	12.2	6.6	-40.6	-22.4
2	Метанол	26.32	56.00	-0.11	1.793	0.019	4.7	-0.5	12.6	6.7	-41.6	-25.1
3	Фторметанол	36.48	78.75	-0.14	1.695	0.027	5.6	-0.9	19.4	10.5	-66.1	-38.3
4	Диформетанол	39.66	88.86	-0.19	1.638	0.048	6.8	-1.5	22.5	11.5	-75.2	-37.5
5	Триформетанол	45.75	108.55	-0.27	1.576	0.075	7.4	-2.3	26.8	13.3	-97.7	-47.5
6	Хлорметанол	38.47	84.71	-0.17	1.669	0.038	6.7	-1.1	21.4	11.4	-75.5	-40.1
7	Дихлорметанол	39.54	93.12	-0.26	1.619	0.075	7.8	-2.0	24.0	11.9	-90.3	-43.3
8	Этанол	23.96	52.02	-0.15	1.812	0.023	4.8	-0.5	12.3	7.3	-38.2	-22.1
9	2,2,2-Трифторэтанол	35.15	75.50	-0.13	1.718	0.030	5.3	-0.9	17.5	9.3	-61.9	-43.2
10	Муравьиная кислота	40.15	89.56	-0.19	1.629	0.050	6.7	-1.4	24.4	11.5	-86.9	-39.8
11	Уксусная кислота	38.16	83.42	-0.16	1.651	0.043	6.5	-1.1	23.3	11.1	-80.3	-37.7
12	Хлоруксусная кислота	41.94	95.16	-0.21	1.607	0.059	7.2	-1.5	25.7	12.2	-94.6	-42.9
13	Дихлоруксусная кислота	45.73	105.12	-0.23	1.580	0.067	7.4	-1.9	28.3	12.8	-109.7	-46.3
14	Трихлоруксусная кислота	47.29	110.45	-0.25	1.561	0.079	7.8	-2.2	29.6	13.2	-108.9	-39.6
15	Трифторуксусная кислота	47.07	111.86	-0.27	1.553	0.082	7.8	-2.3	29.9	13.3	-110.5	-36.4
16	Бензойная кислота	39.16	85.95	-0.16	1.641	0.046	7.0	-1.1	24.0	11.5	-84.5	-37.8
17	Пентафторбензойная кислота	43.63	99.99	-0.23	1.591	0.066	7.4	-1.7	27.6	12.9	-96.9	-38.9
18	Метансульфовая кислота	49.99	115.12	-0.23	1.538	0.086	7.9	-2.5	30.6	12.3	-111.6	-76.5
19	Бензолсульфовая кислота	50.59	115.01	-0.21	1.551	0.093	7.6	-2.7	29.6	11.9	-109.0	-53.1
20	p-Толуолсульфокислота	51.45	112.79	-0.16	1.556	0.102	7.5	-3.3	29.3	12.2	-108.6	-54.1
21	Фенилфосфовая кислота	45.36	99.42	-0.16	1.608	0.055	7.2	-1.8	27.7	13.3	-90.9	-39.9
22	Фенол	32.14	72.56	-0.20	1.731	0.039	5.7	-0.8	18.0	10.8	-64.0	-36.8
23	2-нитрофенол	39.27	91.82	-0.25	1.661	0.043	6.5	-1.2	23.2	12.9	-80.8	-40.0
24	3-нитрофенол	34.81	83.80	-0.29	1.697	0.050	6.0	-1.1	21.1	12.5	-72.6	-45.7
25	4-нитрофенол	36.70	88.73	-0.29	1.674	0.050	6.3	-1.1	22.6	13.1	-79.6	-39.7
NH доноры протона												
26	Аммиак	11.16	23.16	-0.07	2.062	0.007	2.8	-0.1	4.6	2.4	-19.1	-10.5
27	Диметиламин	10.64	22.54	-0.11	2.066	0.017	2.8	-0.2	4.6	2.7	-17.8	-10.0
28	Азиридин	13.04	28.66	-0.16	2.013	0.016	2.8	-0.4	7.2	4.1	-23.8	-14.4
29	Азетидин	10.52	22.22	-0.10	2.071	0.012	2.7	-0.1	5.1	2.9	-18.8	-11.4
30	Пирролидин	7.61	19.61	-0.37	2.125	0.033	2.2	-0.5	3.4	1.4	-15.4	-7.4
31	Пиперидин	10.46	22.01	-0.09	2.070	0.010	2.7	-0.1	4.4	2.4	-17.2	-9.5
32	Пиперазин	8.81	20.64	-0.26	2.109	0.026	2.8	-0.2	5.0	3.4	-19.8	-12.0
33	2-Пирролидон	24.45	51.39	-0.09	1.867	0.011	4.5	-0.2	14.9	7.0	-50.0	-24.3
34	Пиррол	22.54	50.60	-0.20	1.854	0.030	3.9	-0.4	12.2	7.3	-38.2	-23.7
35	Имидазол	25.54	59.22	-0.24	1.811	0.036	4.2	-0.5	14.5	8.8	-49.4	-33.4

36	Пиразол	28.57	61.92	-0.14	1.785	0.020	4.4	-0.2	15.8	9.6	-50.4	-31.1
37	1,4-Дигидропиразин	16.01	36.19	-0.21	1.922	0.025	3.9	-0.5	8.8	5.1	-30.7	-19.1
NH⁺ доноры протона												
38	Аммоний	-9.52	67.91	-1.12	1.638	0.095	-	-	-	-	-	-
39	Диметиламмоний	-12.94	56.18	-1.19	1.734	0.105	-	-	-	-	-	-
40	Триметиламмоний	-17.93	49.52	-1.27	1.806	0.140	-	-	-	-	-	-
41	Имидазолий	-0.19	66.10	-1.00	1.666	0.079	-	-	-	-	-	-
42	Пиридиный	-1.95	68.09	-1.03	1.651	0.077	-	-	-	-	-	-
43	2-Пиколиний	-3.02	63.28	-1.05	1.657	0.057	-	-	-	-	-	-
44	3-Пиколиний	-1.22	66.94	-1.02	1.659	0.074	-	-	-	-	-	-
45	4-Пиколиний	-0.41	66.70	-1.01	1.678	0.082	-	-	-	-	-	-
46	3,5-Лутидиний	-0.44	66.36	-1.01	1.663	0.073	-	-	-	-	-	-
47	2,6-Лутидиний	-12.94	48.19	-1.21	1.760	0.099	-	-	-	-	-	-
48	2,4,6-Коллидиний	-9.34	49.31	-1.16	1.763	0.096	-	-	-	-	-	-
49	2-(Диметиламино)пиридиный	-11.44	44.35	-1.21	1.847	0.112	-	-	-	-	-	-
50	3-(Диметиламино)пиридиный	1.08	65.52	-0.98	1.678	0.071	5.4	-1.3	28.1	15.9	-93.6	-58.4
51	4-(Диметиламино)пиридиный	1.62	58.98	-0.97	1.710	0.063	5.4	-1.3	25.0	14.2	-79.3	-50.5
52	3,5-(Диметиламино)пиридиный	2.94	63.29	-0.95	1.696	0.067	5.2	-1.3	26.0	14.7	-84.1	-48.0
53	3,4,5-(Триметокси)пиридиный	-2.23	61.34	-1.04	1.696	0.079	-	-	-	-	-	-
54	3,4,5-Трифторпиридиный	-4.00	81.05	-1.05	1.587	0.103	-	-	-	-	-	-
55	3,4,5-Трихлорпиридиный	-2.32	79.44	-1.03	1.608	0.105	-	-	-	-	-	-
56	3,5-Диаминопиридиный	2.16	66.08	-0.97	1.671	0.068	5.5	-1.3	28.3	16.3	-84.8	-47.5
CN доноры протона												
57	Трифторэтилен	12.93	27.79	-0.13	2.071	0.025	2.5	-0.2	5.2	3.2	-17.8	-10.5
58	Трихлорэтилен	14.36	29.14	-0.03	2.052	0.019	2.6	0.0	4.9	2.8	-19.3	-10.9
59	Ацетилен	12.70	27.54	-0.14	2.029	0.023	3.0	-0.2	5.1	3.5	-19.6	-12.0
60	Фторацетилен	13.65	29.52	-0.14	2.011	0.023	3.2	-0.2	5.3	3.7	-19.9	-12.3
61	Цианистый водород	22.58	53.35	-0.27	1.846	0.039	4.2	-0.6	12.9	8.1	-48.0	-29.8
62	Тринитрометан	30.30	72.01	-0.27	1.822	0.071	4.0	-1.3	17.5	8.9	-66.7	-34.8
63	1,1-Динитроэтан	19.68	45.06	-0.22	2.009	0.050	2.8	-0.6	10.9	6.2	-43.1	-23.6
64	2-Нитропропан	7.88	17.70	-0.20	2.293	0.022	1.6	-0.2	5.2	2.4	-16.1	-8.3
65	Трихлорметан	19.14	41.25	-0.13	1.976	0.037	2.5	-0.3	8.9	4.8	-31.3	-19.6
66	Дихлорметан	13.87	28.81	-0.07	2.065	0.019	2.4	-0.2	5.5	3.0	-22.4	-13.4
67	Хлорметан	6.92	14.26	-0.06	2.260	0.026	1.8	-0.2	3.6	2.6	-12.0	-7.7
68	Метан	-0.56	-0.37	-3.94	2.962	0.081	-	-	-	-	-	-
69	Триформетан	14.93	33.82	-0.21	2.020	0.030	2.2	-0.2	7.5	4.7	-18.2	-10.4
70	Трибромметан	13.52	32.81	-0.30	1.997	0.042	2.4	-0.3	8.7	4.6	-33.0	-21.7

Распределения ФЛЭ и ЭСП

На Рисунках 2.17 и 2.18 показаны распределения ФЛЭ и ЭСП вблизи атома кислорода группы P=O для изолированной молекулы Me₃PO и её комплексов 1:1 и 1:2 на примере комплексов с метанолом (2). Видны изменения в распределении ФЛЭ и ЭСП при комплексообразовании: образование одной водородной связи с метанолом приводит к локализации ФЛЭ и ЭСП с противоположной донору протона стороны атома кислорода. Вторая водородная связь образуется в направлении максимумов локализаций ФЛЭ и ЭСП. В комплексе с двумя водородными связями ФЛЭ и ЭСП перераспределены в сравнении с их распределениями в комплексе 1:1 и локализованы в двух (для ЭСП) или трех (для ФЛЭ) отделенных областях. Эти локализации ФЛЭ и ЭСП потенциально могут указывать на наиболее вероятные направления образования третьей водородной связи с фосфиноксидом.

Вид сбоку



Вид спереди

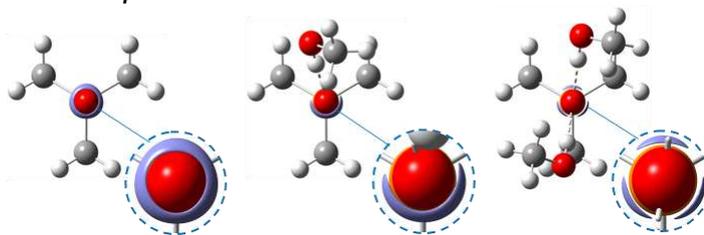


Рисунок 2.17. Исоповерхность ФЛЭ (значение ФЛЭ взято равным 0.875) вблизи атома кислорода для изолированной молекулы Me₃PO и её комплексов 1:1 и 1:2 с метанолом (2).

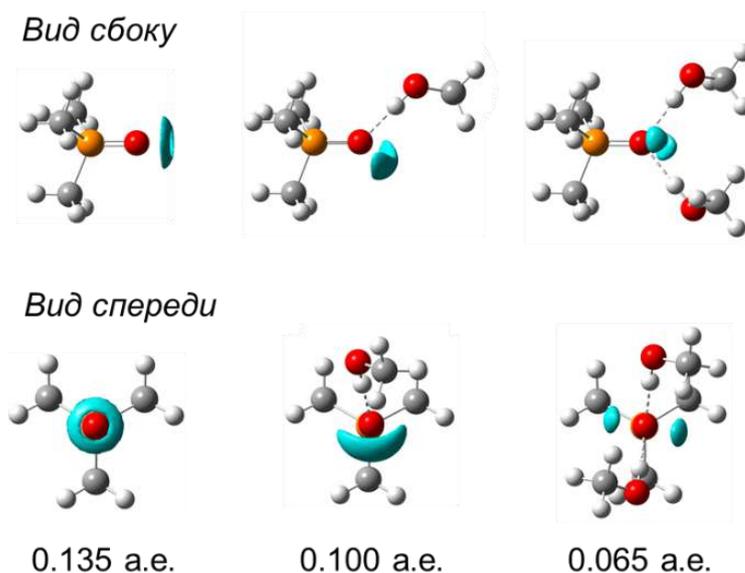


Рисунок 2.18. Изоповерхность ЭСП вблизи атома кислорода для изолированной молекулы Me_3PO и её комплексов 1:1 и 1:2 с метанолом (2).

Углы водородной связи: α , β и γ

В этом разделе обсуждаются диаграммы распределения углов водородных связей α ($\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}$), β ($\text{O}\cdots\text{H}-\text{A}$) и двугранных углов γ (определены как описано в тексте ниже) для комплексов 1:2, образованных Me_3PO и донорами протонов 1–70. Численные значения этих углов собраны в Приложении А, Таблица А2.

Полукруглые диаграммы распределения углов α и β показаны на Рисунке 2.19 и включают данные каждой водородной связи в комплексах 1:2 (всего 140 значений). Полукруглые оси диаграммы указывают на диапазон изменения углов с шагом 10° . Горизонтальные оси соответствуют количеству комплексов со значениями углов в соответствующих диапазонах. Максимум на диаграмме распределения углов α близок к 125° (Рисунок 2.19а) и находится в интервале от 120° до 130° , что указывает на то, что водородные связи образованы вдоль неподеленных пар атома кислорода Me_3PO . Углы β близки к линейным для всех водородных связей в комплексах 1:2 (Рисунок 2.19б).

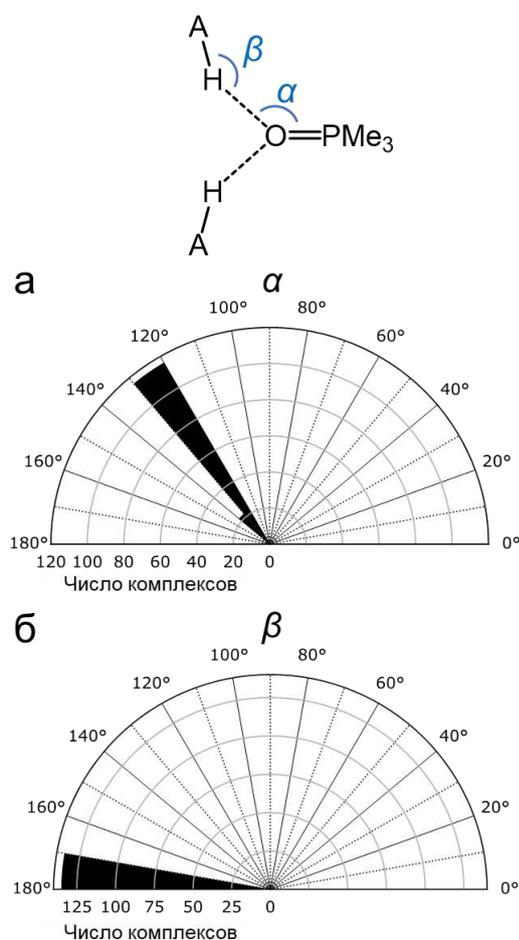


Рисунок 2.19. Диаграммы распределения углов α (а) и β (б) в комплексах 1:2 фосфиноксида Me₃PO с донорами протонов (1–70).

Двугранный угол γ указывает на взаимное расположение двух водородных связей в каждом комплексе 1:2 относительно связи P=O в Me₃PO, что схематично показано на Рисунке 2.20 сверху. Диаграмма, показанная на Рисунке 2.20а отображает распределение числовых значений углов γ для рассмотренных комплексов 1:2: угол γ близок к 180° для большинства комплексов, другими словами, две водородные связи образуются приблизительно напротив друг друга. Значения γ , значительно отклоняющиеся от 180°, соответствуют комплексам Me₃PO с карбоновыми кислотами (например, уксусной кислотой (11), хлоруксусной кислотой (12), бензойной кислотой (16) и фенилфосфоновой кислотой (21)) или с молекулами, в которых заместитель близок к протондонорной группе (например, в комплексах с тринитрометаном (62), 1,1-динитроэтаном (63), 2-нитропропаном (64)). В большинстве таких комплексов

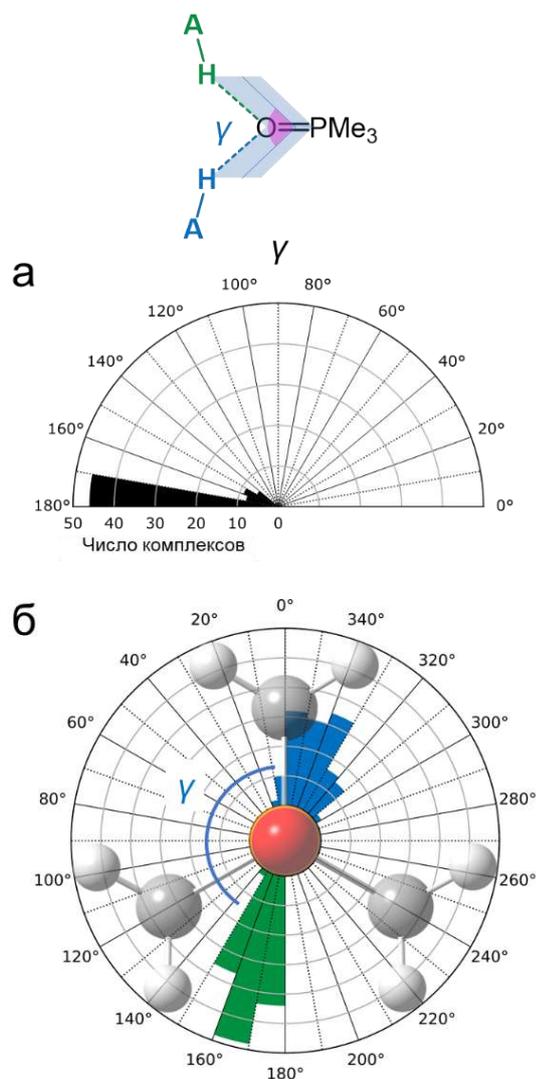


Рисунок 2.20. а) Диаграмма распределения углов γ и б) диаграмма распределения положений доноров протона АН в комплексах 1:2 относительно Me_3PO .

могут возникать дополнительные взаимодействия между электроотрицательной группой молекулы АН (карбоксильной группой или другими заместителями) и протонами метильных групп фосфиноксида, что было обнаружено для ряда комплексов 1:1 (см. дополнительные взаимодействия в комплексах 1:1 на Рисунке 2.7) и может влиять на геометрию водородной связи в комплексах.

Диаграмма распределения, показанная на Рисунке 2.20б демонстрирует взаимную ориентацию двух доноров протона в комплексах 1:2 относительно положения Me_3PO (связь $\text{P}=\text{O}$ направлена перпендикулярно плоскости рисунка). Направления столбцов, отмеченных синим цветом, указывают на величину

отклонения одной из водородных связей от ближайшей связи Р–С (если смотреть в плоскости рисунка), в то время как столбцы, отмеченные зеленым, указывают на отклонение второй водородной связи от той же связи Р–С фосфиноксида Me_3PO (с шагом 10°). Длина каждого столбца соответствует количеству доноров протона, расположенных в этом направлении. Угол между двумя направлениями водородных связей для одного и того же комплекса 1:2 соответствует углу γ , обсуждаемому выше. Максимум распределения положений “зеленых” доноров протона для комплексов 1:2 близок к 160° , а максимум для «синих» доноров протона расположен между 330° и 360° и несколько смещен от 0° – направления связи Р–С. Это смещение можно объяснить взаимодействием «синего» донора протона с метильной группой фосфиноксида. Вместе с этим, наблюдается тенденция к образованию водородных связей, находящихся напротив друг друга в каждом комплексе.

Энергия водородной связи: корреляции между ΔE , V , G

По аналогии с тем, как это было сделано в Разделе 2.3 для комплексов 1:1, в этом разделе на Рисунке 2.21а,б показаны корреляции между энергией одной водородной связи, ΔE^a и G^a , а также между G^a и V^a , полученные для комплексов 1:2 с ОН (красные круги), NH (синие треугольники), NH^+ (черные звезды) и СН (зеленые ромбы) донорами протонов. Для сравнения на Рисунке 2.21 выколотыми серыми символами показаны точки данных, соответствующие комплексам 1:1 (форма символа сообщает тип водородной связи, как и для комплексов 1:2).

Корреляция $G^a(V^a)$ является общей для комплексов 1:1 и 1:2, для всех электронейтральных и катионных комплексов. Кроме того, эта корреляция определенно нелинейная и может быть описана степенной функцией $G = 3.6 \cdot V^{0.71}$ для всех комплексов в широком диапазоне прочностей водородных связей.

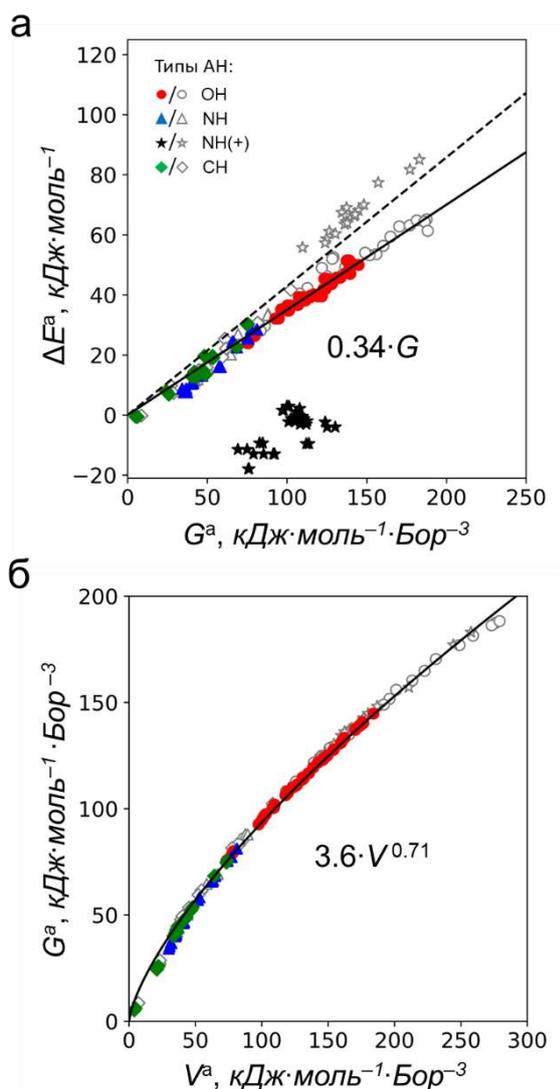
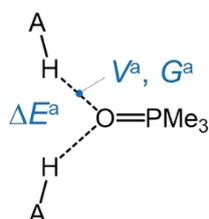


Рисунок 2.21. (а) Корреляция между энергией водородной связи ΔE^a и локальной плотностью кинетической энергии электронов G^a , рассчитанной в КТС. (б) Корреляция между G^a и локальной плотностью потенциальной энергии электронов V^a , рассчитанной в КТС. Выколотые серые символы соответствуют комплексам 1:1; закрашенные красные, синие и зеленые символы соответствуют комплексам 1:2. Сплошные кривые соответствуют корреляционной функции, полученной методом наименьших квадратов, уравнение которой показано рядом с кривыми. Пунктирная линия соответствует корреляции, предложенной в работах [44,45].

Корреляция $\Delta E^a(G^a)$ является общей для всех электронейтральных комплексов, как комплексов с одним так и с двумя донорами протонов, тогда как точки данных, соответствующие катионным комплексам, значительно отклоняются от этой корреляции и лежат немного выше (в случае комплексов 1:1) или значительно ниже (в случае комплексов 1:2). Сплошная линия соответствует коэффициенту корреляции $k = 0.34 \text{ Бор}^3$, полученному для всех электронейтральных комплексов (пунктирная линия соответствует коэффициенту корреляции $k = 0.43 \text{ Бор}^3$, взятому из работ [44,45]).

Прочность водородной связи в катионных комплексах 1:1 варьируется в диапазоне от $\sim 55 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ до $\sim 85 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и выше прочности водородной связи почти во всех электронейтральных комплексах. Напротив, прочности второй водородной связи отрицательна для большинства катионных комплексов с двумя водородными связями (см. значения ΔE^a для катионных комплексов в Таблице 2.3). Это можно объяснить, рассмотрев профиль полной электронной энергии, схематично показанный на Рисунке 2.22 для изолированного Me_3PO , изолированных доноров протона NH^+ и их катионных комплексов 1:1 и 1:2. Образование катионного комплекса 1:1 приводит к значительному уменьшению полной электронной энергии: образуется прочная водородная связь. Полная электронная энергия катионного комплекса 1:2 немного больше, чем полная электронная энергия для катионного комплекса 1:1 в большинстве рассмотренных в этой работе комплексов: образование двух водородных связей между Me_3PO и катионными донорами протонов является менее энергетически выгодным, чем образование одной водородной связи за счет кулоновского отталкивания двух положительных зарядов на донорах протонов. Заметим, что энергия одной водородной связи также отрицательна для одного из электронейтральных комплексов 1:2 – комплекс Me_3PO с метаном **60**, что может быть связано с тем, что при расчете энергии ΔE учитываются энергии релаксации мономеров АН: энергия релаксации АН может влиять на расчетное значение энергии комплексообразования и немного занижать его. Это может быть особенно сильно заметно на самых слабых комплексах (включая комплекс с метаном – самый

слабый в наборе комплексов 1:2) и приводить к отрицательной прочности комплексов, в то время как прочность, оцениваемая как G^a , V^a , является положительной. В следующих разделах мы исключили из обсуждения катионные комплексы (38)–(56) и комплекс с метаном (60).

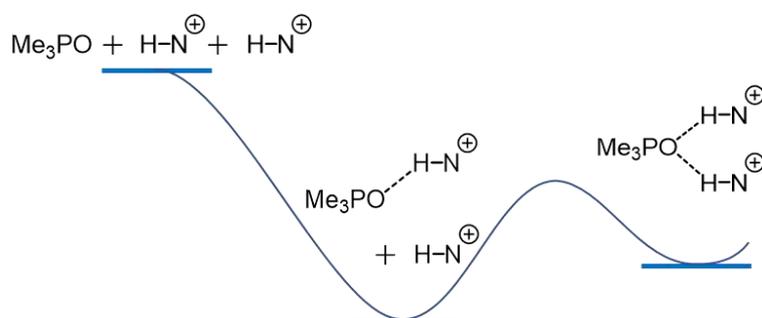


Рисунок 2.22. Схема, демонстрирующая энергетический профиль образования большинства комплексов Me_3PO с катионными донорами протонов (HN^+).

Энергия водородной связи: корреляции с ИК, ЯМР спектральными параметрами

Отметим, что одной из главных целей данной части работы является расширение корреляций между энергией водородных связей и ИК, ЯМР спектральными параметрами на случаи более сложных комплексов, чем комплексы 1:1.

В этом разделе мы обсуждаем корреляции между энергией водородной связи, ΔE^t или ΔE^a , и тремя спектральными параметрами: $\Delta \nu_{\text{P=O}}^t$, $\Delta \delta \text{H}^a$, $\Delta \delta \text{P}^t$, общие для комплексов 1:2 и 1:1. Корреляции $\Delta E^t(\Delta \nu_{\text{P=O}}^t)$, $\Delta E^a(\Delta \delta \text{H}^a)$ и $\Delta E^t(\Delta \delta \text{P}^t)$ показаны на Рисунке 2.23а,б,в соответственно. Все эти корреляции являются общими для комплексов с одной и двумя водородными связями, а также для всех типов доноров протонов. Кажется, что спектральные характеристики группы P=O , $\Delta \nu_{\text{P=O}}^t$ и $\Delta \delta \text{P}^t$, чувствительны к энергии обеих водородных связей ΔE^t , тогда как спектральная характеристика мостикового протона $\Delta \delta \text{H}$ чувствительна к силе только одной

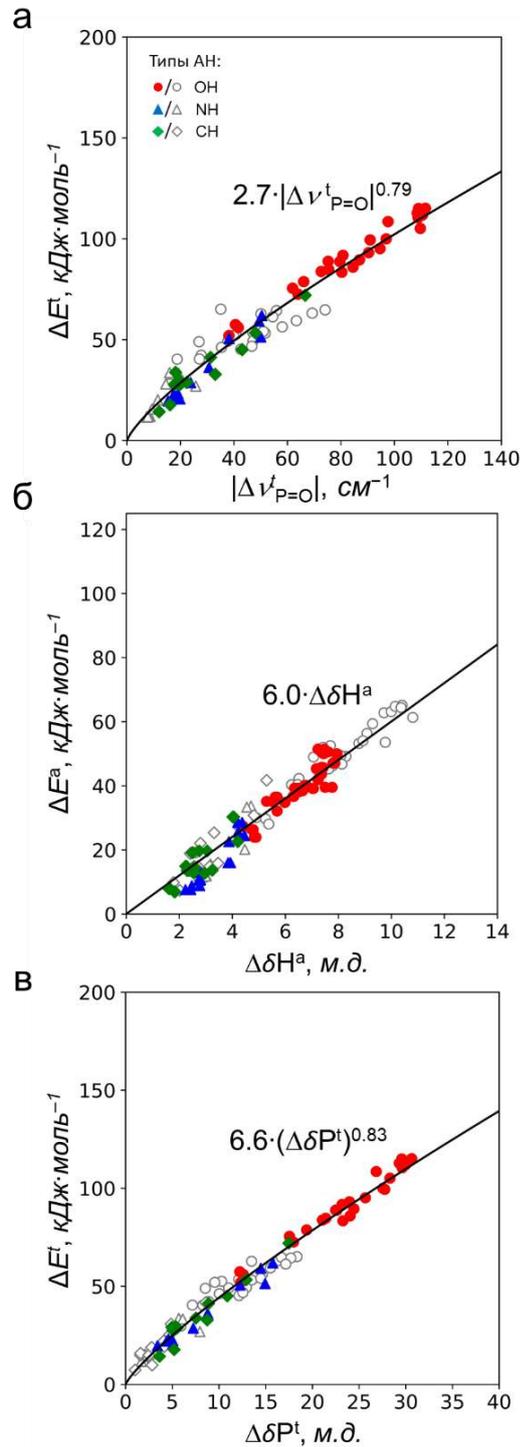
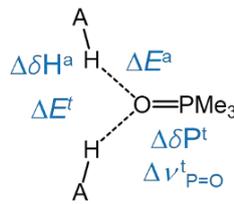


Рисунок 2.23. Корреляции между (а) полной энергией комплексообразования ΔE^t и $|\Delta \nu_{P=O}^t|$, (б) энергией водородной связи ΔE^a и $\Delta \delta H^a$, (в) ΔE^t и $\Delta \delta P^t$. Кривые построены по результатам аппроксимации данных одновременно для комплексов 1:1 и 1:2.

водородной связи ΔE^a . Корреляции $\Delta E^t(\Delta \nu_{P=O}^t)$ и $\Delta E^t(\Delta \delta P^t)$ кажутся слегка нелинейными. Сплошные кривые на Рисунке 2.23а,в соответствуют степенным функциям $\Delta E^t = 2.7 \cdot (\Delta \nu_{P=O}^t)^{0.79}$ и $\Delta E^t = 6.6 \cdot (\Delta \delta P^t)^{0.83}$, которые описывают эти корреляции и получены аппроксимацией данных по методу наименьших квадратов. Напротив, корреляция между ΔE^a и $\Delta \delta H^a$ кажется линейной, с коэффициентом $k = 6.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м.д.}^{-1}$ (сплошная линия на Рисунке 2.23б). Разброс точек данных по всем корреляциям составляет менее 10%.

В общих чертах, рассматриваемые в этой части работы ИК и ЯМР спектральные параметры дают близкие значения оценки энергии водородных связей для всех электронейтральных комплексов Me_3PO с одним или двумя донорами протонов. В случае комплексов 1:2 и, вероятно, более сложных комплексов, взятые вместе спектральные параметры $\Delta \nu_{P=O}^t$, $\Delta \delta H^a$ или $\Delta \delta P^t$, $\Delta \delta H^a$ дополняют друг друга и могут применяться для оценки как полной энергии комплексообразования, так и прочности каждой водородной связи в отдельности. В последнем случае использование вместе двух параметров ЯМР представляется более удобным при экспериментальном исследовании, поскольку требуется только одна пробоподготовка и спектры ЯМР регистрируются с использованием одного и того же оборудования. Корреляции между спектральными параметрами $|\Delta \nu_{P=O}^t|$, $\Delta \delta H^a$, $\Delta \delta P^t$ и локальными плотностями кинетической и потенциальной энергий электронов G^a , V^a , $G^t = G^a + G$ и $V^t = V^a + V$ даны в Приложении А, Рисунки А4–А6.

Эффекты кооперативности на энергиях водородных связей

Взаимное влияние двух водородных связей друг на друга в комплексах 1:2 приводит к уменьшению прочности каждой из них в сравнении с прочностью одной водородной связи в комплексе 1:1, т.е. проявляются эффекты антикооперативности на прочности водородной связи, что показано на Рисунке 2.24а в форме корреляции

между прочностью водородной связи в комплексе 1:1, ΔE , и прочностью одной водородной связи в комплексе 1:2, ΔE^a . Пунктирная линия соответствует равным значениям ΔE и ΔE^a для комплексов Me_3PO с теми же самыми донорами протонов, т.е. эта линия указывает границу между кооперативностью и антикооперативностью водородных связей. Все точки данных лежат под этой линией, что особенно заметно для более сильных комплексов. Корреляция между $\Delta\Delta E/\Delta E$ и ΔE , показанная на Рисунке 2.24б, передает ту же информацию более четко: точки данных, расположенные ниже горизонтальной пунктирной линии, соответствуют антикооперативным эффектам на прочности водородных связей в этих комплексах. Обе корреляции являются общими для комплексов с различными типами доноров протонов. Величина антикооперативного эффекта на прочности водородных связей в комплексе 1:2 варьируется от 0% до ~40% в зависимости от энергии единственной водородной связи в комплексе 1:1 с тем же донором протона: антикооперативный эффект больше для комплексов с более сильной водородной связью. Эти закономерности справедливы и для корреляций $G^a(G)$ и $\Delta G/G(G)$, показанных в Приложении А, Рисунок А7, для которых разброс точек данных меньше, чем для корреляций $\Delta E^a(\Delta E)$ и $\Delta\Delta E/\Delta E(\Delta E)$. Корреляция между ΔG и $G(G)$ (см. Приложение А, Рисунок А7б) хорошо описывается линейной функцией $\Delta G/G = -0.0013 \cdot G$ с коэффициентом, полученным аппроксимацией точек данных по методу наименьших квадратов. Используя последнее уравнение и учитывая, что корреляцию $\Delta E^a(G^a)$ линейная (см. Рисунок 2.21а) была получена функция $\Delta\Delta E/\Delta E = -0.0039 \cdot \Delta E$, показанная сплошной кривой на Рисунке 2.24б. Разброс точек для слабых комплексов может быть объяснен большей относительной ошибкой в $\Delta\Delta E/\Delta E$ для них. Корреляция $\Delta E^a(\Delta E)$ является слегка нелинейной и может быть описана функцией, полученной из последнего уравнения: $\Delta E^a = -0.0039 \cdot \Delta E^2 + \Delta E$.

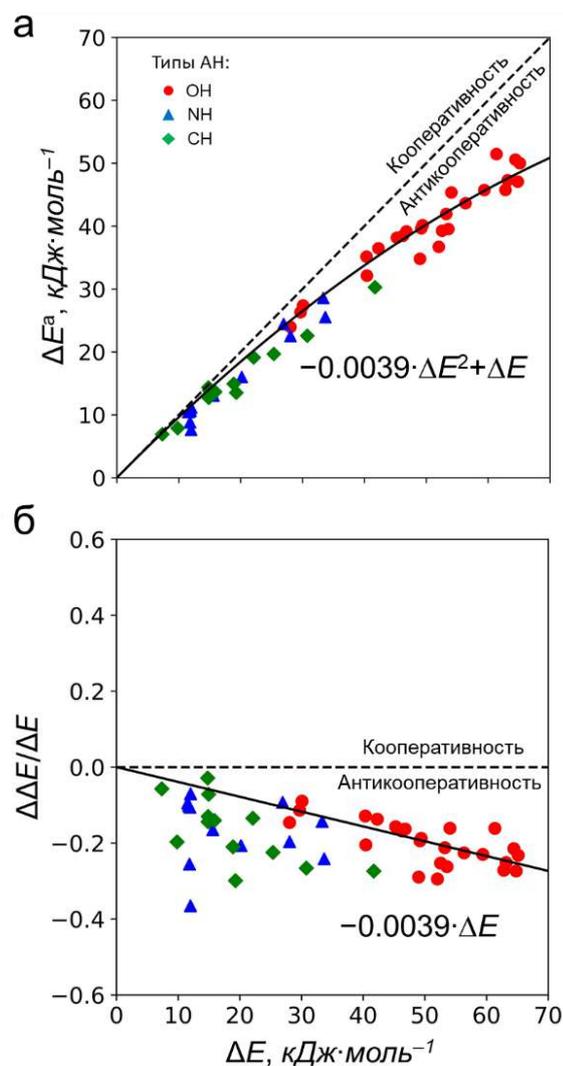


Рисунок 2.24 (а) Корреляция между энергией одной водородной связи в комплексах 1:2, ΔE^a , и энергией водородной связи в комплексах 1:1, ΔE . (б) Корреляция между относительной кооперативностью на энергии водородной связи, $\Delta \Delta E / \Delta E$ ($\Delta \Delta E = \Delta E^a - \Delta E$) и ΔE . Сплошные линии соответствуют корреляционным кривым, полученным из корреляционных функций для $\Delta \Delta G / G(G)$ (см. Приложение А, Рисунок А76) и $\Delta E^a(G^a)$ (см. Рисунок 2.21). Пунктирные линии указывают на границу между областями эффектов кооперативности и антикооперативности.

Эффекты кооперативности на ИК и ЯМР спектральных параметрах

В этом разделе обсуждается чувствительность ИК и ЯМР спектральных характеристик к образованию комплексов 1:2 различной прочности.

На Рисунке 2.25а–в показаны корреляции между прочностью водородной связи ΔE в комплексах с одним донором протона и эффектами кооперативности на ИК и ЯМР спектральных параметрах: изменениями частоты валентных колебаний, $|\Delta\Delta\nu_{\text{P=O}}|$, химических сдвигов ^1H и ^{31}P ЯМР, $\Delta\Delta\delta\text{H}$ и $\Delta\Delta\delta\text{P}$. Прочность водородной связи в комплексах 1:1, ΔE , была выбрана в качестве переменной на оси абсцисс, чтобы продемонстрировать изменение чувствительности спектральных характеристик при образовании второй водородной связи в зависимости от прочности одной водородной связи. Абсолютные значения этих спектральных параметров увеличиваются с увеличением прочности водородной связи в комплексах 1:1, корреляции кажутся общими для всех типов водородной связи. Корреляции $\Delta\Delta\delta\text{P}(\Delta E)$ и $|\Delta\Delta\nu_{\text{P=O}}|(\Delta E)$ демонстрируют похожую закономерность: изменения спектральных характеристик монотонно и почти линейно увеличивается с увеличением ΔE во всем диапазоне энергии комплексообразования. Напротив, корреляция $\Delta\Delta\delta\text{H}(\Delta E)$ кажется существенно нелинейной: значения $\Delta\Delta\delta\text{H}$, по-видимому, увеличиваются значительно для более сильных комплексов. Функции, описывающие эти корреляции, $\Delta\Delta\nu_{\text{P=O}}(\Delta E)$, $\Delta\Delta\delta\text{H}(\Delta E)$ и $\Delta\Delta\delta\text{P}(\Delta E)$, были получены из аппроксимационных функций, показанных ранее на Рисунках 2.23 и 2.24, а их уравнения даны в Приложении А, Таблица А3. Корреляционные кривые, соответствующие этим функциям, показаны сплошными линиями на Рисунке 2.25а–в. Каждая из этих кривых хорошо описывает соответствующий набор точек данных. Отметим, что все три функции, строго говоря, указывают на нелинейность рассматриваемых корреляций. Разброс точек данных от корреляционных кривых немного меньше для $\Delta\Delta\nu_{\text{P=O}}(\Delta E)$ и $\Delta\Delta\delta\text{P}(\Delta E)$, чем для $\Delta\Delta\delta\text{H}(\Delta E)$, и особенно заметен для наиболее прочных комплексов (с энергией водородной связи выше ~ 50 кДж·моль $^{-1}$).

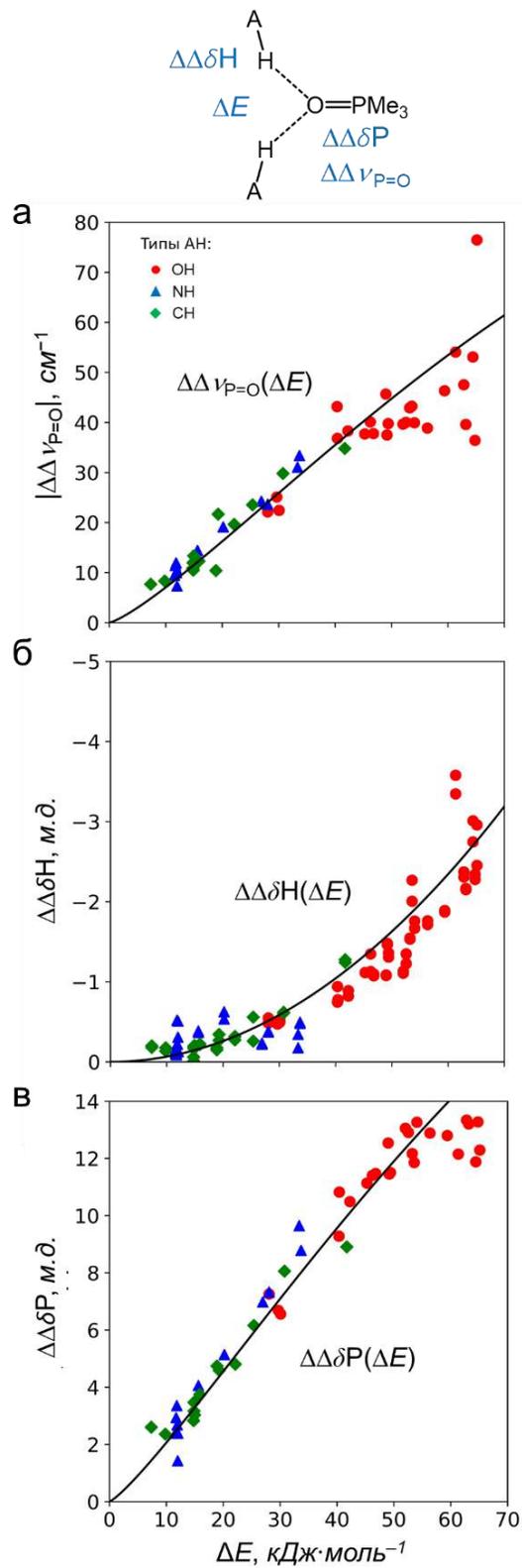


Рисунок 2.25. Корреляции между энергией водородной связи в комплексах 1:1, ΔE , и эффектами кооперативности на ИК и ЯМР спектральных параметрах: (а) $\Delta\Delta\nu_{P=O} = \Delta\nu_{P=O}^t - \Delta\nu_{P=O}$, (б) $\Delta\Delta\delta H = \Delta\delta H^a - \Delta\delta H$ и (в) $\Delta\Delta\delta P = \Delta\delta P^t - \Delta\delta P$. Сплошные линии соответствуют корреляционным функциям $\Delta\Delta\nu_{P=O}(\Delta E)$, $\Delta\Delta\delta H(\Delta E)$ и $\Delta\Delta\delta P(\Delta E)$, которые даны в явном виде в Приложении А, Таблица А3.

Геометрия водородных связей: межатомные расстояния

Взаимозависимость q_1 и q_2 была продемонстрирована для комплексов Me_3PO с донорами протонов **1–70** на Рисунке 2.9. В этом разделе мы проверяем ту же взаимозависимость для комплексов Me_3PO с двумя донорами протонов **1–70**. Корреляция между координатами водородной связи $q_1^a = \frac{1}{2}(r_1^a - r_2^a)$ и $q_2^a = r_1^a + r_2^a$ показана на Рисунке 2.26 для комплексов 1:2 (красные, зеленые и

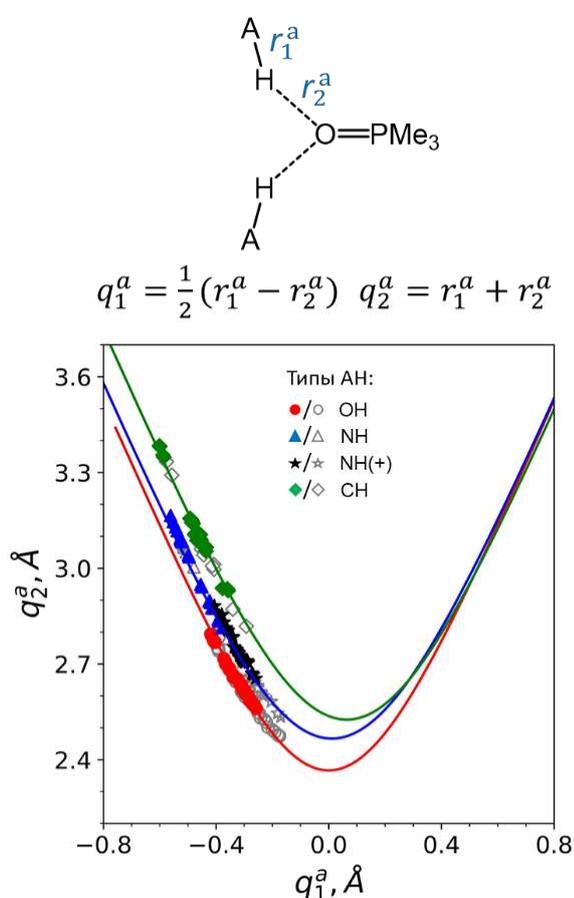


Рисунок 2.26 Корреляция между координатами водородной связи q_2^a и q_1^a . Выколотые серые символы соответствуют комплексам 1:1; окрашенные красные, синие и зеленые символы соответствуют комплексам 1:2. Сплошные линии соответствуют корреляционным кривым, полученным из уравнений (1.1)–(1.3) с числовыми значениями параметров, взятыми из работ [28,29] и собранными в Таблице 2.2.

синие символы; точки данных, относящиеся к комплексам 1:1, показаны на Рисунке 2.26 серыми символами). Взаимозависимость $q_2^a(q_1^a)$ также может быть описана с помощью параметрических уравнений (1.1)–(1.3), как и для комплексов 1:1. Кривые, построенные в соответствии с этими уравнениями, показаны на Рисунке 2.26 сплошными линиями и отмечены красным для $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HO}$, синим для $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}$ (и $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}^+$) и зеленым для $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HC}$ типов водородных связей в комплексах. Эти кривые отлично описывают точки данных, соответствующих расстояниям водородных связей, как для комплексов 1:1, так и для комплексов 1:2. Заметим, что точки данных, относящиеся к комплексам 1:2, обычно смещены вверх вдоль кривых в сравнении с точками данных для комплексов 1:1. Это указывает на то, что водородная связь становится длиннее при образовании двух водородных связей.

Соотношение между прочностью водородной связи и длиной часто применяется как правило: чем прочнее водородная связь, тем она короче, обратное утверждение также верно. Корреляция между прочностью водородной связи и одним из расстояний водородной связи, r_2^a , показана на Рисунке 2.27 для комплексов 1:2 (красные, синие и зеленые символы) и комплексов 1:1 (серые символы). Корреляция является общей как для комплексов 1:1, так и для комплексов 1:2, а также для всех типов водородных связей. Кроме того, эта корреляция существенно нелинейная, особенно для наиболее слабых (длинных) водородных связей. Для всех комплексов Me_3PO с донорами протонов 1–70, в которых водородная связь прочнее, чем ~ 10 кДж·моль⁻¹, выполняется правило: увеличение прочности водородной связи на 10 кДж·моль⁻¹ приводит к увеличению её длины приблизительно на 0.1 Å.

Похожая корреляция $G^a(r_2^a)$, показанная в Приложении А, Рисунок А8, также является нелинейной, однако характеризуется небольшим разбросом точек данных и хорошо описывается экспоненциальной функцией $G^a = 561.4 \cdot \exp\left(-\frac{r_2^a - 0.96}{0.426}\right)$, общей для комплексов 1:1 и 1:2. Принимая во внимание последнее уравнение, а также линейность корреляции $\Delta E^a(G^a)$, мы выполнили аппроксимацию точек

данных, показанных на Рисунке 2.27, экспоненциальной функцией $\Delta E = 197.1 \cdot \exp\left(-\frac{r_2^a - 0.96}{0.426}\right)$. Значения коэффициентов, равные 0.96 \AA и 0.426 \AA , были зафиксированы, а коэффициент $197.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ был получен в результате аппроксимации. Кривая, соответствующая этой функции, показана на Рисунке 2.27 сплошной линией и хорошо описывает общую корреляцию (несколько лучше для прочных комплексов, чем для слабых).

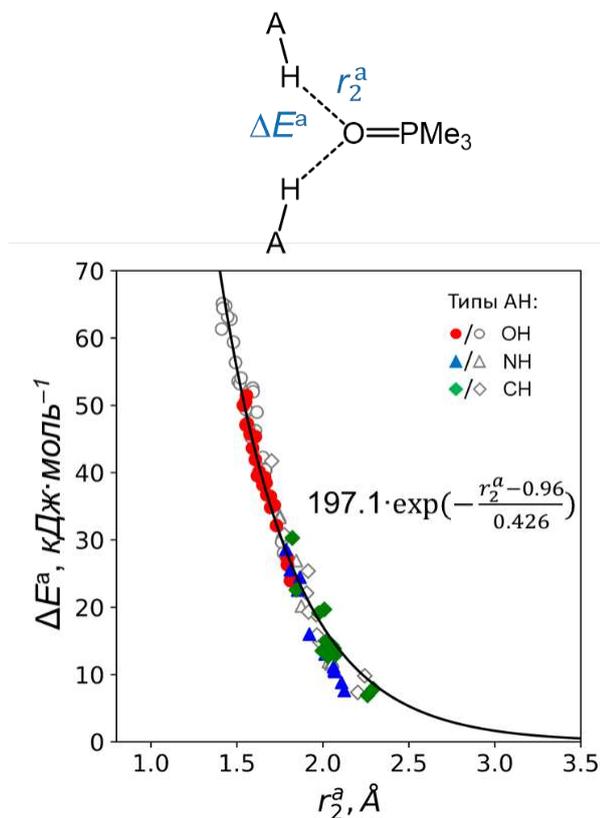


Рисунок 2.27. Корреляция между ΔE^a и длиной водородной связи r_2^a . Выколотые серые символы соответствуют комплексам 1:1; закрашенные красные, синие и зеленые символы соответствуют комплексам 1:2. Сплошная линия соответствует аппроксимации по методу наименьших квадратов с помощью экспоненциальной функции, для которой коэффициенты 0.96 \AA и 0.426 \AA были зафиксированы, вследствие более сильных корреляций $G^a(r_2^a)$, см. Приложение А, Рисунок А8, и $\Delta E^a(G^a)$, см. Рисунок 2.21.

Геометрия водородных связей: корреляции с ИК, ЯМР спектральными параметрами

В этом разделе мы обсудим корреляции между геометрией и спектральными параметрами комплексов 1:1 и 1:2 с Me_3PO .

Изменения химических сдвигов ^1H и ^{31}P ЯМР, $\Delta\delta\text{H}^a$ и $\Delta\delta\text{P}^t$, а также изменения частот валентных колебаний группы $\text{P}=\text{O}$, $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}^t$, коррелируют с длиной водородной связи r_2^a , как это продемонстрировано на Рисунке 2.28а–в (это означает, что те же спектральные характеристики также коррелируют и с длиной водородной связи, r_1^a , из-за взаимозависимости этих расстояний водородной связи, показанной на Рисунке 2.26). Спектральные характеристики $\Delta\delta\text{H}^a$, $\Delta\delta\text{P}^t$ и $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}^t$ чувствительны к изменениям длины водородных связей в широком диапазоне расстояний: от $\sim 2.5 \text{ \AA}$ до $\sim 1.4 \text{ \AA}$. Корреляции $\Delta\delta\text{P}^t(r_2^a)$ и $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}^t(r_2^a)$ различны для комплексов Me_3PO с одним и двумя донорами протонов. Напротив, корреляция $\Delta\delta\text{H}^a(r_2^a)$ является общей для этих типов комплексов. Кажется естественным, что оба параметра r_2^a и $\Delta\delta\text{H}^a$ отражают индивидуальные характеристики каждой водородной связи независимо от типа комплекса (1:1 или 1:2), тогда как $\Delta\delta\text{P}^t$ и $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}^t$, в целом, откликаются на характеристики обеих водородных связей в комплексах. Вместе с этим все перечисленные здесь корреляции между длиной водородной связи и спектральными характеристиками кажутся независимыми от типа доноров протона: корреляции справедливы для OH , NH и CH доноров протона одновременно.

Функции, описывающие корреляции $\Delta\delta\text{P}^t(r_2^a)$ и $\Delta\delta\text{P}(r_2)$, были получены по результатам аппроксимации с использованием экспоненциальных функций: $\Delta\delta\text{P}^t = a \cdot \exp\left(-\frac{r_2^a - r_2^0}{b_2}\right)$ для комплексов 1:2 и $\Delta\delta\text{P} = a \cdot \exp\left(-\frac{r_2 - r_2^0}{b_2}\right)$ для комплексов 1:1, о корреляциях такого вида сообщалось ранее в работах [29,162]. Коэффициенты корреляции b_2 и r_2^0 в этих функциях были зафиксированы на уровне 0.322 \AA и 0.96 \AA соответственно, в то время как значение коэффициента a было

получено по методу наименьших квадратов: $a = 73.8$ м.д. для комплексов 1:1 и $a = 188.3$ м.д. для комплексов 1:2 (см. сплошные линии на Рисунке 2.28: черные линии для комплексов 1:2, серые – для комплексов 1:1). Значение коэффициента a для комплексов 1:1 соответствует наибольшему изменению химического сдвига, $\Delta\delta P$ для однократно протонированного триметилфосфиноксида и воспроизводится квантово-химическими расчетами (70.2 м.д.). Значение a для комплексов 1:2 соответствует $\Delta\delta P^t$ для гипотетического дважды протонированного триметилфосфиноксида. Корреляции $|\Delta\nu_{P=O}^t|(r_2^a)$ для комплексов 1:2 и $|\Delta\nu_{P=O}|(r_2)$ для комплексов 1:1 хорошо описываются похожими экспоненциальными функциями, полученными из корреляций $\Delta E^t(|\Delta\nu_{P=O}^t|)$ и $\Delta E^a(r_2^a)$ (или $\Delta E(|\Delta\nu_{P=O}|)$ и $\Delta E(r_2)$ в случае комплексов 1:1). Корреляционные функции для $\Delta\delta N^a(r_2^a)$ и $\Delta\delta N(r_2)$ были получены автоматически по результатам аппроксимаций корреляций $\Delta E^a(r_2^a)$, $\Delta E(r_2)$, показанных на Рисунке 2.27, и корреляций $\Delta E^a(\Delta\delta N^a)$, $\Delta E(\Delta\delta N)$, показанных на Рисунке 2.23. Сплошные кривые на Рисунке 2.28 соответствуют аппроксимационным функциям, полученным в этом разделе, и хорошо описывают соответствующие наборы точек данных.

Отличные корреляции, показанные на Рисунке 2.28, указывают на возможность оценки длины водородной связи по сдвигам сигнала в спектрах 1H и ^{31}P ЯМР или по сдвигу полосы колебания группы $P=O$ в ИК спектрах при образовании комплекса. В случае комплексов с двумя водородными связями по значениям $\Delta\delta N$ можно определить характеристики каждой водородной связи, а по значениям $\Delta\delta P$ и $\Delta\nu_{P=O}$ – обеих водородных связей.

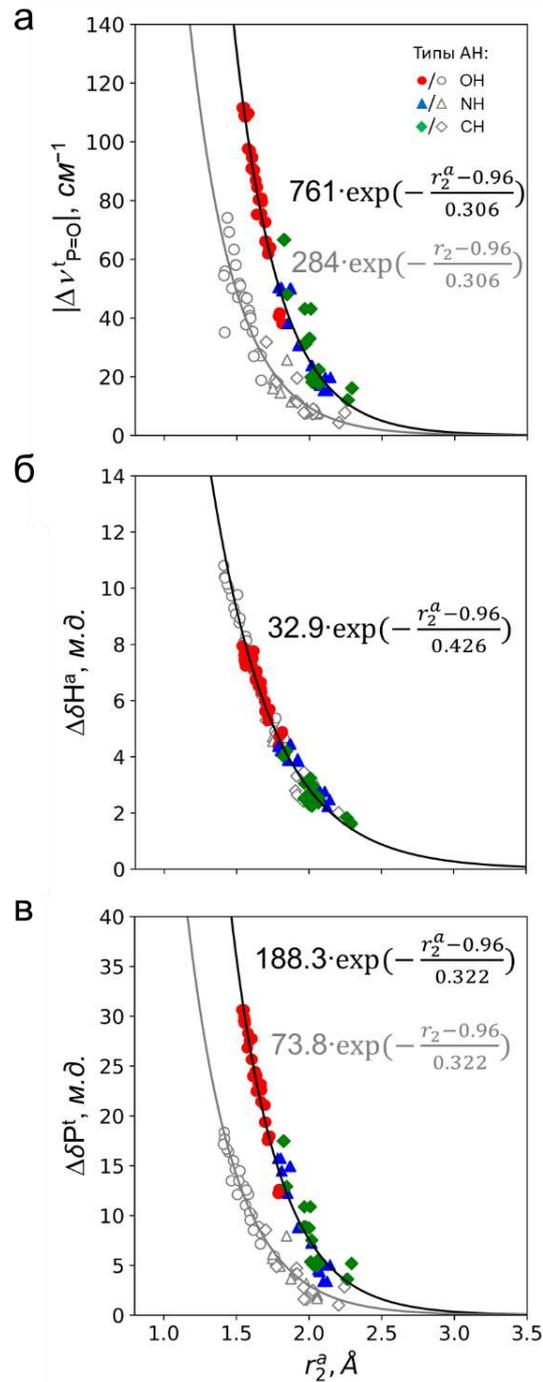
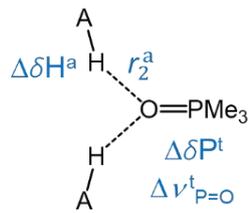


Рисунок 2.28. Корреляция между межатомным расстоянием r_2^a и ИК, ЯМР спектральными параметрами: (а) $|\Delta\nu_{P=O}^t|$, (б) $\Delta\delta H^a$ и (в) $\Delta\delta P^t$. Сплошные линии соответствуют аппроксимационным кривым (см. текст), полученным для комплексов 1:1 (серые линии) и комплексов 1:2 (черные линии).

Эффекты кооперативности на длинах водородных связей

Взаимное влияние двух водородных связей на межатомные расстояния показано на Рисунке 2.29 для (а) абсолютных значений длин r_2^a и (б) для относительных изменений r_2^a , $\Delta r_2/r_2$, по аналогии с тем, как это было продемонстрировано для прочности в разделе выше. Пунктирные линии на рисунке также указывают на границу между эффектами кооперативности и антикооперативности. Антикооперативность двух водородных связей на их длинах кажется менее очевидной, чем на их прочности (см. Рисунок 2.24): отклонения точек данных от пунктирной линии заметны в основном для более сильных комплексов, как показано на Рисунке 2.29а. Напротив, антикооперативные эффекты хорошо заметны на корреляции между $\Delta r_2/r_2$ и r_2 , Рисунок 2.29б, и наиболее выражены для комплексов с водородными связями $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HO}$ (красные круги). Корреляционные функции $r_2^a(r_2)$ и $\Delta r_2/r_2(r_2)$ были получены из корреляционных функций для $\Delta E^a(\Delta E)$ и $\Delta E^a(r_2^a)$ (см. Рисунок 2.24 и Рисунок 2.27). Полученные уравнения корреляционных функции для $r_2^a(r_2)$ и $\Delta r_2/r_2(r_2)$ даны в Приложении А, Таблица А3. Отметим, что данные на Рисунках 2.29а,б хорошо согласуются с корреляционными кривыми (показаны сплошными линиями), построенными в соответствии с этими функциями, с несколько бóльшим разбросом точек для комплексов с водородными связями $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HS}$. Похожие корреляции между эффектами антикооперативности на наборе спектральных параметров ($\Delta\delta\text{H}$, $\Delta\delta\text{P}$ и $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}$) и длинами водородных связей r_2 даны в Приложении А, Рисунок А9.

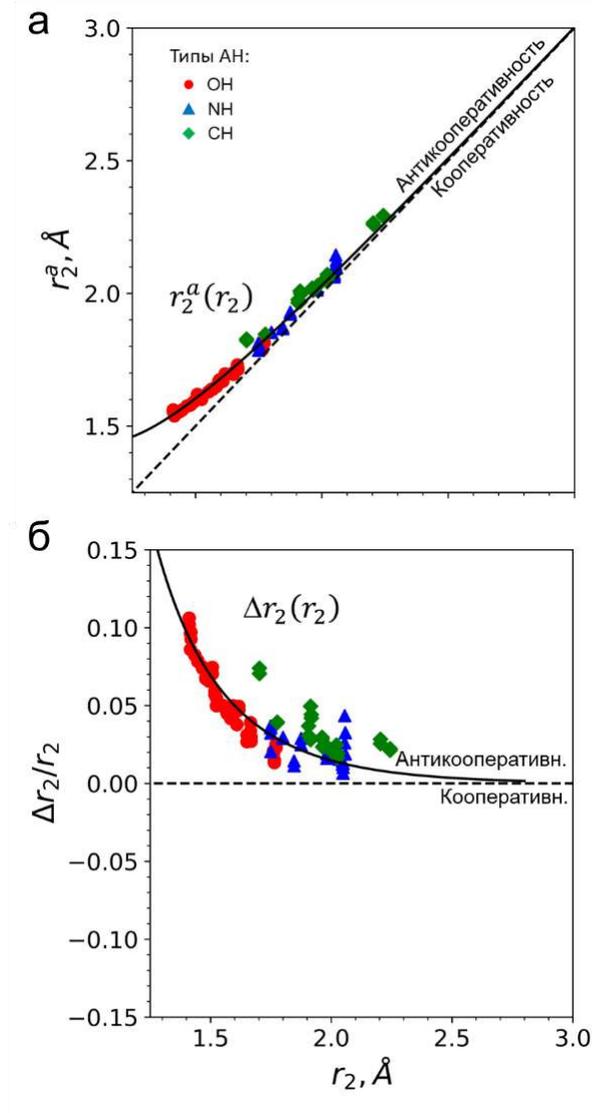


Рисунок 2.29. (а) Корреляция между длинами водородной связи r_2 и r_2^a ; (б) корреляция между r_2 и относительным кооперативным эффектом на длине водородной связи $\Delta r_2/r_2$ ($\Delta r_2 = r_2^a - r_2$). Сплошные линии соответствуют корреляционным функциям $r_2^a(r_2)$ и $\Delta r_2/r_2(r_2)$, уравнения которых даны в явном виде в Приложении А, Таблица А3 (уравнения получены из аппроксимационных функций для корреляций, показанных на Рисунках 2.24 и 2.27). Пунктирные линии указывают на границу между областями кооперативных и антикооперативных эффектов.

2.5. Выводы

Методами квантовой химии мы исследовали 140 комплексов с одной и двумя водородными связями, образованными триметилфосфиноксидом и донорами протона в полярной среде в широком диапазоне энергий и геометрий водородных связей. Были рассчитаны следующие главные ИК и ЯМР спектральные характеристики комплексов: химические сдвиги ^1H и ^{31}P ЯМР, частоты валентных колебаний группы $\text{P}=\text{O}$. Показано, что эти параметры чувствительны к образованию водородных связей: δH и δP изменяются до 11 м.д. и 30 м.д. соответственно, $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ изменяется до 110 см^{-1} при комплексообразовании. Мы продемонстрировали степенные корреляции между изменениями химических сдвигов ^1H и ^{31}P ЯМР, частотами валентных колебаний групп $\text{P}=\text{O}$ и энергиями водородных связей; а также экспоненциальные корреляции между энергиями водородных связей, изменениями ИК и ЯМР спектральных параметров и длинами водородных связей r_2 и r_2^a как для комплексов 1:1, так и для комплексов 1:2. Спектральные характеристики протонодонорной группы $\text{P}=\text{O}$, $\Delta\delta\text{P}$ ($\Delta\delta\text{P}^t$) и $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ ($\nu_{\text{P}=\text{O}}^t$), чувствительны к общей прочности и длинам водородных связей в комплексах 1:1 и 1:2, в то время как $\Delta\delta\text{H}$ ($\Delta\delta\text{H}^a$) наиболее чувствительны к характеристикам индивидуальных водородных связей. Мы пришли к выводу, что наборы параметров $\Delta\delta\text{H}^a$ и $\Delta\delta\text{P}^t$ (или $\Delta\delta\text{H}^a$ и $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}}^t$) могут дополнять друг друга при оценке энергии и длины водородных связей. Мы продемонстрировали значительные эффекты антикооперативности водородных связей в комплексах 1:2, проявляющиеся на главных спектральных параметрах, энергиях и расстояниях водородных связей. Полученные корреляционные функции для перечисленных параметров предложены для оценки энергий (длин) водородных связей и величин эффектов антикооперативности по спектральным характеристикам фосфиноксида как молекулы-зонда.

Глава 3. Экспериментальное исследование комплексов Ph_3PO с замещенными фенолами в смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ методами низкотемпературной спектроскопии ЯМР

3.1. Введение и постановка задачи

Представленная в Главе 2 корреляция между прочностью водородной связи вида $\text{R}_3\text{PO}\cdots\text{HA}$ и изменением химического сдвига атома фосфора $\Delta\delta\text{P}$ в комплексах является теоретическим предсказанием на модельных системах и требует подтверждения. В этой главе мы экспериментально устанавливаем наличие такой корреляции для комплексов трифенилфосфиноксида (Ph_3PO) с различными донорами протона в растворе методами низкотемпературной спектроскопии ЯМР.

В этой главе выбор трифенилфосфиноксида в качестве акцептора протона был практическим: Ph_3PO является сильным акцептором протона; обладает достаточной растворимостью во многих органических растворителях (в том числе и в смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$, используемой в этой главе), что необходимо для регистрации спектров; сигналы Ph_3PO не затрудняют отнесение других сигналов в ИК и ЯМР спектрах. В качестве доноров протона мы выбрали 18 различных замещенных фенолов, структура которых показана на Рисунке 3.1. Протонодонорная способность замещенных фенолов (1–18) определяется типом заместителей: галогены (фтор, хлор, бром, йод), нитрогруппа, цианогруппа; положением заместителя: *орто*-, *мета*-, *пара*-; числом замещений: незамещенный фенол, моно-, ди-, пента- замещенные фенолы.

Для получения неусредненных ЯМР параметров комплексов, т.е. для замедления процессов молекулярного обмена, мы использовали смесь сжиженных дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$, которая замерзает при температуре ~ 90 К и обладает спектральной прозрачностью в спектрах ЯМР в исследуемом диапазоне химических сдвигов (см. Раздел 3.2 этой главы).

Энтальпию комплексообразования ΔH оценивали по величине изменения химического сдвига мостикового протона при комплексообразовании $\Delta\delta\text{H}$ с использованием корреляции, ранее предложенной в литературе для водородных связей ОНО [163]. Как будет показано ниже, в исследованном наборе комплексов, образованных Rh_3PO и фенолами **1–18** прочность водородной связи варьируется в диапазоне от ~ 18 кДж·моль⁻¹ до ~ 77 кДж·моль⁻¹. Химические сдвиги мостиковых протонов лежат в диапазоне от ~ 10 м.д. до ~ 14 м.д. в спектрах ^1H ЯМР, а химический сдвиг атома фосфора в трифенилфосфиноксиде изменяется до 10 м.д. в спектрах ^{31}P ЯМР при комплексообразовании.

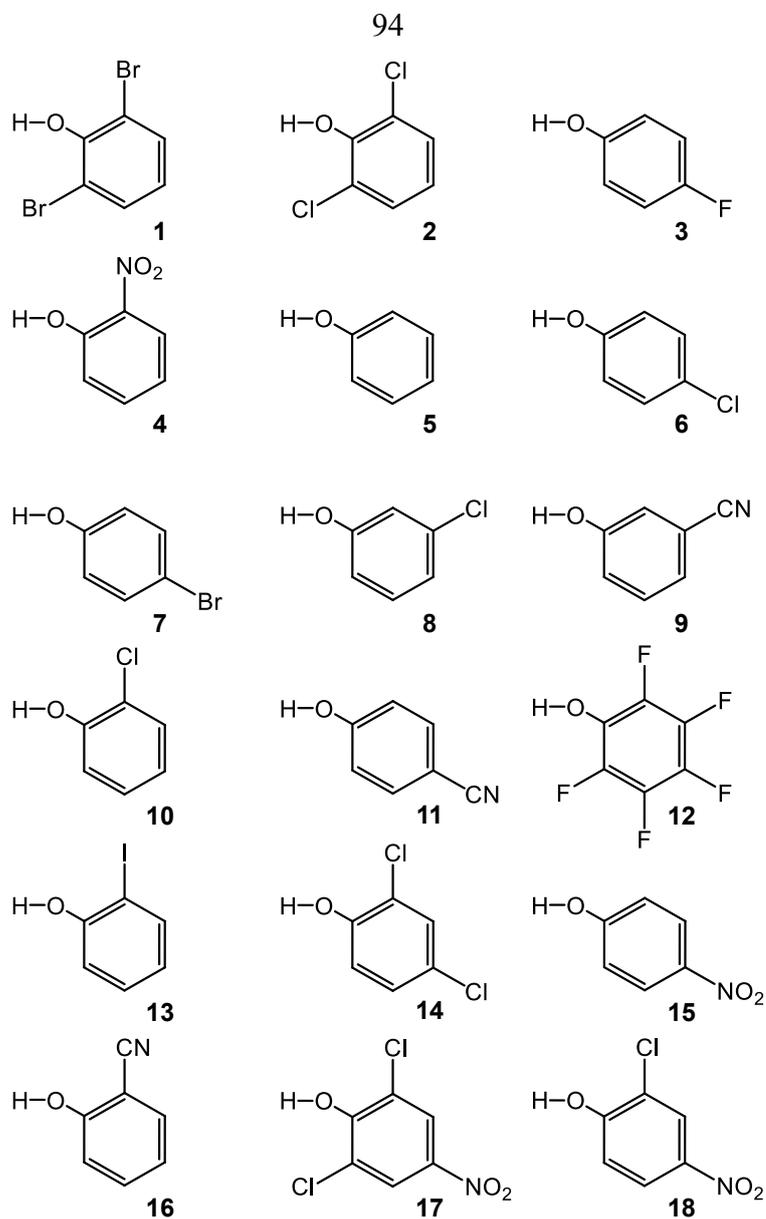


Рисунок 3.1. Набор замещенных фенолов (1–18), выбранных в качестве доноров протона в этой главе.

3.2. Основные характеристики смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$

Комплексы малых молекул с межмолекулярной водородной связью характеризуются относительно небольшим временем жизни в растворах. При комнатной температуре процессы молекулярного обмена протекают быстро в шкале времен ЯМР. Наблюдаемый химический сдвиг является средневзвешенным по всем формам комплексов в растворе. Химические сдвиги свободных молекул можно наблюдать в спектрах при большом разбавлении растворителем. Химические сдвиги индивидуальных комплексов становятся доступны для наблюдения при увеличении времени жизни комплексов и/или сдвиге равновесия в сторону комплексообразования. Одним из наиболее доступных способов увеличить время жизни комплексов является понижение температуры раствора. Раздельное наблюдение химических сдвигов различных комплексов с водородными связями средней прочности становится возможным при значительном понижении температуры, что сильно сужает набор подходящих растворителей. Наиболее часто используемые в ЯМР дейтерированные растворители обычно имеют температуру плавления (замерзания) выше 160 К, что, как правило, недостаточно для наблюдения отдельных форм комплексов с водородными связями. Кроме того, появляются дополнительные трудности вследствие того, что вязкость растворителя увеличивается с понижением температуры (и становится особенно большой вблизи температуры замерзания), что влияет на времена спин-спиновой релаксации и приводит к уширению сигналов в спектрах ЯМР. Наконец, растворимость органических соединений как правило снижается с понижением температуры. Такие процессы затрудняют исследование водородных связей в комплексах при низких температурах в стандартных растворителях. В нашей работе в качестве растворителя используется сжиженная смесь дейтерированных газов-фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$, которая характеризуется набором уникальных физико-химических свойств, предоставляющих

преимущество для изучения водородных связей (в сравнении с другими растворителями):

1. Смесь фреонов замерзает при температуре ~ 90 К, что дает возможность регистрировать спектры ЯМР в жидкости в широком диапазоне температур: от комнатной до 100 К.
2. Многие органические соединения обладают достаточной растворимостью в смеси сжиженных фреонов для регистрации низкотемпературных спектров ЯМР.
3. Смесь фреонов характеризуется спектральной прозрачностью в области наблюдения сигналов мостиковых протонов в спектрах ^1H ЯМР.
4. Уже при температуре ~ 160 К примеси воды вымораживаются из раствора и поэтому не конкурируют с исследуемыми молекулами за формирование водородных связей.

Смесь фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ ранее использовалась для получения неусредненных сигналов водородосвязанных самоассоциатов как нейтральных [20,164], так и анионных [164,165], для изучения гетероядерных кислотно-основных взаимодействий, в том числе с переходом протона [61,166,167], моделирования взаимодействий боковых цепей аминокислот с кофакторами [56], изучения H/D изотопных эффектов на спектральных параметрах [164,167] и т.д.

Спектры ЯМР сжиженных дейтерированных фреонов, используемых в качестве растворителя в этой части работы, показаны на Рисунке 3.2 на ядрах ^1H , на Рисунке 3.3а,б на ядрах ^{13}C и ^{19}F соответственно. В спектрах ^1H ЯМР наблюдаются триплет на 7.21 м.д. ($^2J_{\text{HF}} = 63.3$ Гц), относящийся к сигналу компоненты CHF_2Cl смеси фреонов, квартет на 6.50 м.д. ($^2J_{\text{HF}} = 79.6$ Гц), относящийся к сигналу CHF_3 , и дублет на 7.54 м.д. ($^2J_{\text{HF}} = 53.7$ Гц), который относится к компоненте CHFCl_2 . Интенсивности сигналов в спектре демонстрируют относительное содержание недейтерированных компонент смеси. Главными такими компонентами являются CHF_2Cl и CHF_3 , тогда как компонента

CHFCl_2 содержится в значительно меньшем количестве и часто сигналы этой компоненты не обнаруживаются в спектрах ЯМР.

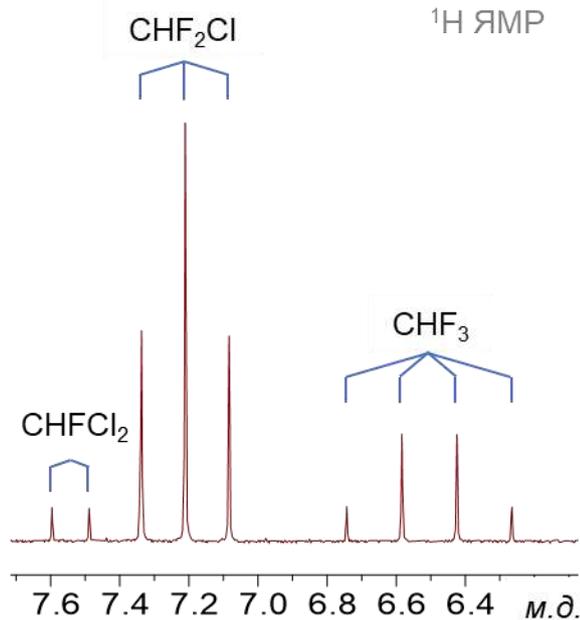


Рисунок 3.2. Спектры ^1H ЯМР в области сигналов смеси дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$.

В спектрах ^{13}C ЯМР смеси фреонов наблюдаются два набора сигналов: триплет, отнесенный к CDF_2Cl , и кватрет, отнесенный к CDF_3 , как показано на Рисунке 3.3а, сигналы CDFCl_2 в приведенном спектре не наблюдаются из-за низкой концентрации этой компоненты в смеси. В спектрах ^{19}F ЯМР также наблюдаются сигналы отдельных компонент. Заметим, что относительно содержание дейтерированных компонент в смеси можно определить по спектрам ^{19}F ЯМР по относительным интегральным интенсивностям. В данном случае соотношение относительных интегральных интенсивностей компонент CDF_3 и CDF_2Cl составляет 0.30 и 0.70, что соответствует содержанию компонент в смеси в отношении примерно 1:3. Это соотношение варьируется от синтеза к синтезу и зависит от многих факторов, таких как количество добавленного катализатора, наличие примесей в реактивах, локальных условий протекания реакции и т.п. Тем не менее отработанная за многие годы методика синтеза фреонов позволяет довольно предсказуемо получать смесь компонент $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ с соотношением

приблизительно 1:3. Подробное описание этой методики представлено в следующем разделе.

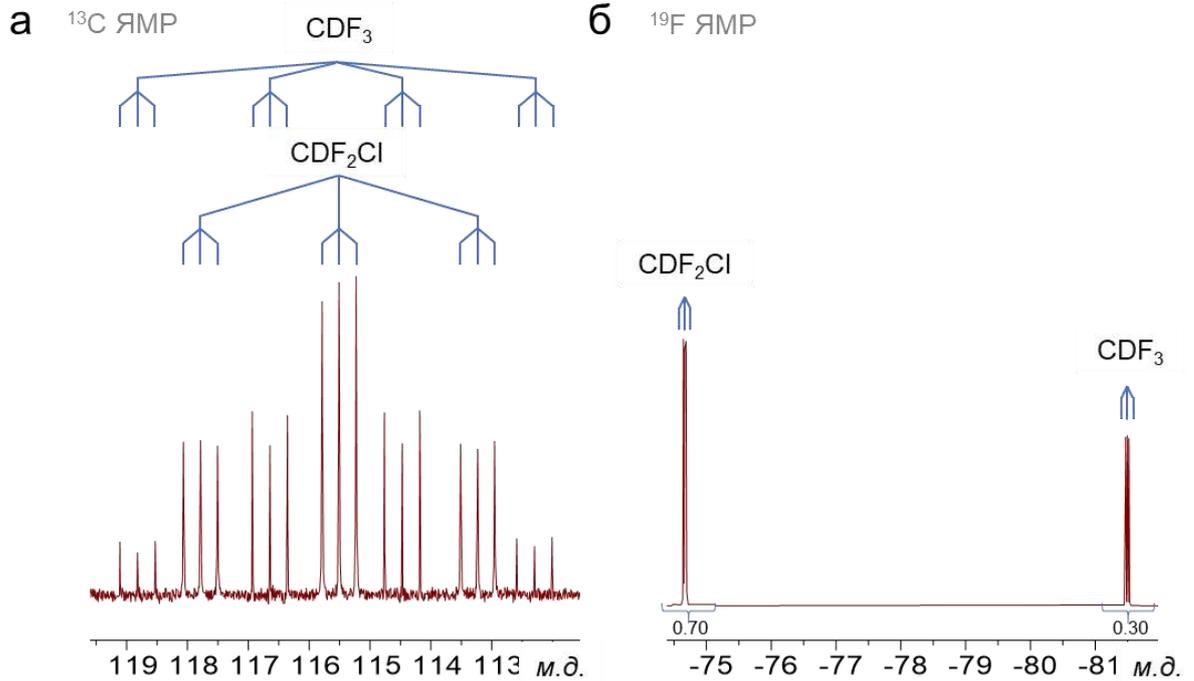


Рисунок 3.3. Спектры ^{13}C (а) и ^{19}F (б) ЯМР смеси дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$. Относительные интегральные интенсивности сигналов компонент CDF_2Cl и CDF_3 в данном образце составляют 0.70 и 0.30 соответственно.

3.3. Синтез смеси дейтерированных фреонов CDF₃/CDF₂Cl

Смесь фреонов CDF₃/CDF₂Cl синтезировали из SbF₃ и CDCl₃ с использованием SbCl₅ в качестве катализатора. Реактивы SbF₃ и SbCl₅ были приобретены у компании *Sigma-Aldrich*, а CDCl₃ предоставлен компанией *Carl Roth GmbH+Co*. Все используемые реактивы хранились в герметичных упаковках в недоступном для света месте. Порошок SbF₃ дополнительно сушили в вакуумированном эксикаторе в течение 12–15 часов над сухим P₂O₅ непосредственно перед началом синтеза. Реактивы CDCl₃ и SbCl₅ использовались без дополнительной очистки. Синтез смеси фреонов осуществляли в стальном герметичном автоклаве HR100 (предоставлен компанией *Berghof–Maasen*, внутренний объем автоклава: 100 мл, рабочее давление: до 150 атм., рабочая температура: до 500 К), снабженным тефлоновым стаканом, согласно уравнению реакции:



Реагенты, 30 г SbF₃ и 13.5 мл CDCl₃, помещали в тефлоновый стакан, добавляли 1–2 мл SbCl₅ с помощью Пипетки Пастера. Полученную смесь реагентов тщательно перемешивали стальным шпателем. Автоклав герметично закрывали и погружали в водяную баню с температурой воды 98 °С. Спустя 3.5 часа автоклав вынимали и охлаждали в холодной бане из воды и льда в течение примерно 30 минут. Затем автоклав присоединяли к вакуумной системе.

Высоковакуумная система используется для последующей очистки смеси фреонов и состоит из трубки с КОН, линии Шленка, кранов, двух азотных ловушек и высоковакуумного насоса TPS-Compact. Трубка с КОН используется для дополнительной очистки смеси фреонов от побочных продуктов синтеза и воды. Система TPS-Compact произведена компанией Agilent Technology и состоит из форвакуумного насоса Agilent IDP-3 и турбомолекулярного насоса TwisTorr 74 FS.

Давление в линии измеряется датчиком Пирани, встроенном в систему TPS-Contrast. Рабочее давление в системе составляет примерно $6 \cdot 10^{-6}$ мбар. К линии Шленка были присоединены: колба с сухим Al_2O_3 , пробоотборный цилиндр (для длительного содержания синтезированной смеси фреонов) и барометр (используется для грубой оценки давления в линии Шленка, изолированной от вакуумной системы). Высоковакуумная линия показана на Рисунке 3.4 (азотные ловушки и высоковакуумный насос находятся за границами рисунка). Пробоотборный цилиндр Ноке 4HS75 объемом 75 мл способен выдержать давление до 120 атмосфер, что достаточно для безопасного и надежного хранения смеси фреонов в течение длительного периода.

Содержимое автоклава пропускали через трубку с КОН и конденсировали на поверхности Al_2O_3 с помощью бани из жидкого азота. Затем заменяли баню с жидким азотом на холодную баню из смеси этанола и жидкого азота (температура около 140 К). При этой температуре смесь фреонов остается в жидком состоянии и молекулы воды из смеси эффективно адсорбируются на поверхности Al_2O_3 . После сушки смесь фреонов конденсировали из колбы в пробоотборный цилиндр, в котором содержали до востребования.

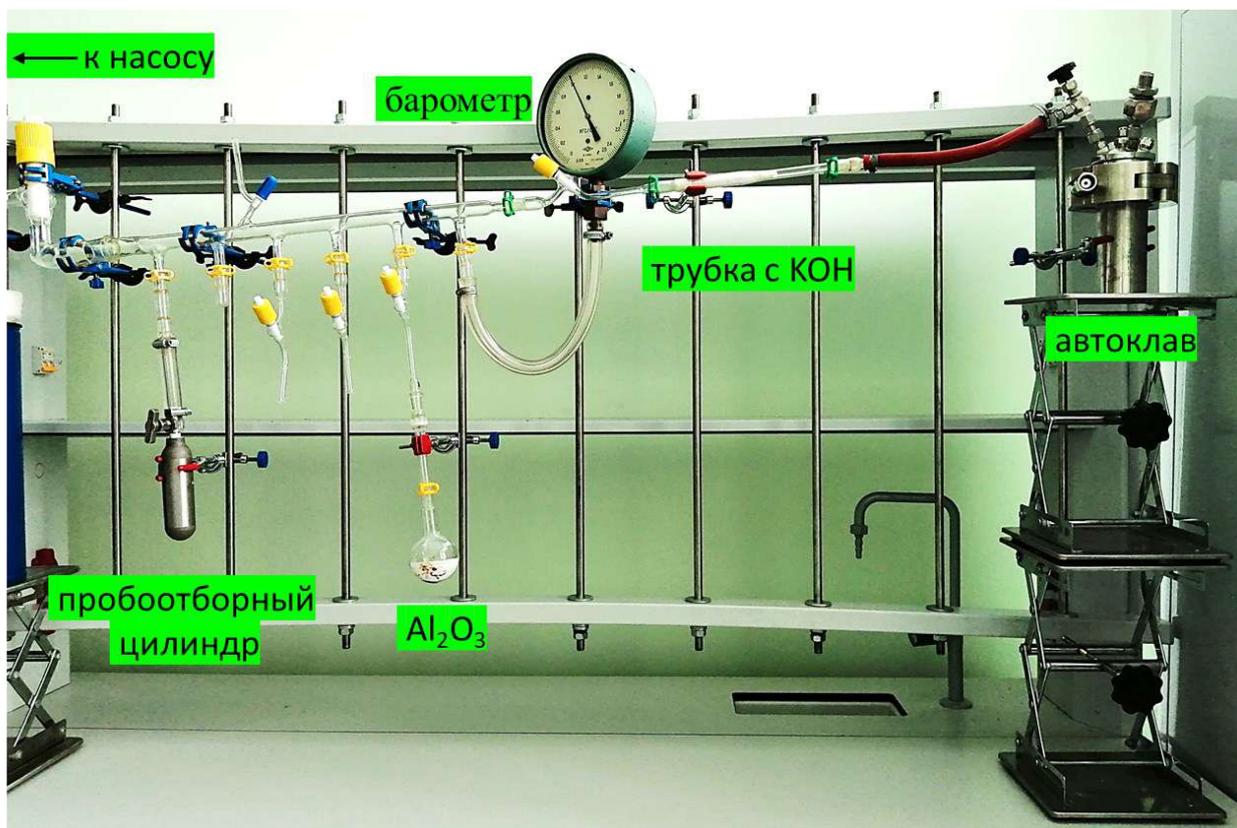


Рисунок 3.4. Фотография высоковакуумной линии, используемой для очистки смеси фреонов после синтеза.

3.4. Методика приготовления образцов в смеси $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$

Мы приготовили серию образцов, содержащих растворы Ph_3PO и замещенных фенолов (**1–18**) с относительными молярными концентрациями 1:1 или 1:2 в растворе сжиженных дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$. Каждый образец содержал примерно $1.93 \cdot 10^{-6}$ моль трифенилфосфиноксида. Малая концентрация исследуемых соединений ($0.005\text{--}0.010$ моль·л⁻¹) в растворе является достаточной для регистрации спектров ¹H и ³¹P ЯМР и не приводит к заметным изменениям главных физико-химических свойств растворителя: низкой вязкости, низкой температуре замерзания.

Для каждого образца были приготовлены первичные растворы Ph_3PO и замещенных фенолов в хлороформе (CHCl_3). Первичный раствор готовили по следующей методике: 5.37 мг Ph_3PO ($19.3 \cdot 10^{-6}$ моль) и расчетное количество замещенного фенола (в отношении 1:1 или 1:2 по молям соответственно) разбавляли 1 мл хлороформа (CHCl_3). С помощью дозатора Эппендорфа 0.1 мл первичного раствора переносили в толстостенную ЯМР ампулу (изготовлена фирмой *Wilmad*, внешний диаметр: 5 мм; толщина стенок: 1.4 мм; внутренний диаметр: 2.2 мм), которую герметично закрывали клапаном J. Young. Ампулу с первичным раствором присоединяли к высоковакуумной установке.

Хлороформ из первичных растворов медленно откачивали из ампул, слегка ослабив клапаны J. Young: исследуемые соединения, Ph_3PO и замещенный фенол, оседали на стенках ампулы. Смесь фреонов впускали в систему из пробоотборного цилиндра, контролируя давление в линии по шкале барометра. Весь объем фреонов в системе конденсировали в круглодонную колбу с Al_2O_3 и дополнительно сушили как при синтезе (см. Раздел 3.3). После сушки смесь фреонов конденсировали на стенках толстостенных ампул ЯМР, охлаждаемых жидким азотом. Высота столбика жидкости, полученной при конденсации фреонов, в ампулах составляла от 7 см (примерно 0.28 мл растворителя) до 10 см (примерно 0.4 мл растворителя).

Объем жидкости в ампулах контролировали по изменению давления в линии в процессе конденсации смеси фреонов. Сконденсировав необходимый объем растворителя, ампулы надежно закрывали, отсоединяли и передавали для регистрации спектров. Абсолютные концентрации соединений в растворе составили от $0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $0.010 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

3.5. Регистрация спектров ^1H и ^{31}P ЯМР растворов в смеси дейтерированных фреонов

Спектры ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР растворов исследуемых соединений в смеси сжиженных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ регистрировались с использованием спектрометра Bruker 500 МГц Avance III (11.74 Тл), снабженного низкотемпературным двухканальным широкополосным датчиком. Приготовление образцов проводилось совместно со студентом магистратуры по направлению «Химия» Омаром Алкхударом. Спектры регистрировались при комнатной температуре и при 100 К без вращения образца.

Регистрация спектров выполнена на частоте 499.92 МГц для ядер ^1H и частоте 202.36 МГц для ядер ^{31}P . Количество накоплений составило 128 сканов (для спектров ^1H ЯМР) и 256 сканов (для спектров ^{31}P ЯМР). Спектры ^{31}P ЯМР регистрировались с развязкой от протонов. Применялись 30° -импульсы, использовалась задержка между импульсами длительностью 1 с (для ядер ^1H) и 2 с (для ядер ^{31}P). Время регистрации спектров одного образца составило 8–10 минут для спектров ^1H ЯМР и 13–15 минут для спектров ^{31}P ЯМР. Шкалы химических сдвигов калибровались относительно сигналов ТМС (для ^1H ЯМР спектров) и H_3PO_4 (для ^{31}P ЯМР спектров) с использованием единой шкалы согласно рекомендациям ИЮПАК [168]. Обработка спектров выполнена в программе MestReNova 14.2.1 [169].

3.6. Основные результаты и обсуждение

Комплексы Rh_3PO и замещенных фенолов в растворе $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$

В качестве примера низкопольные части спектров ^1H и $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР двух растворов Rh_3PO и фенола **18** с различной концентрацией фенола **18** в растворе сжиженных дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при 100 К показаны на Рисунке 3.5. Спектры ЯМР растворов с другими исследуемыми в этой главе фенолами показаны ниже. Отношение концентрации фенола **18** и концентрации Rh_3PO в растворах составляет около 1:1.17 (Рисунок 3.5а,б) и 1:0.39 (Рисунок 3.5в,г). В низкопольной части спектра ^1H ЯМР (Рисунок 3.5а) наблюдается единственный сигнал на 13.4 м.д., находящийся в диапазоне

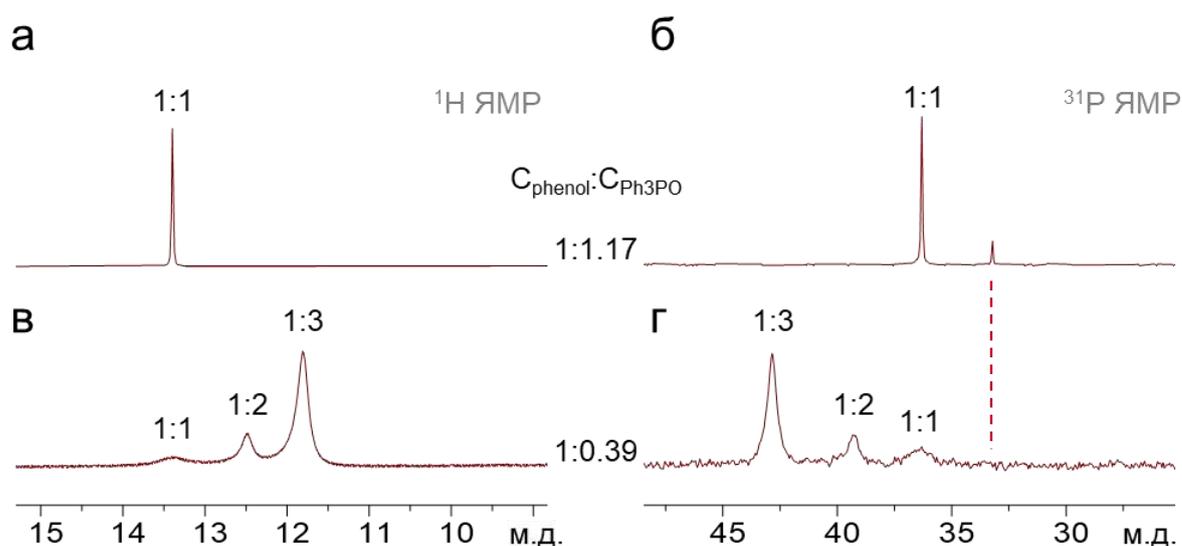


Рисунок 3.5. Низкопольные части спектров ЯМР растворов Rh_3PO и фенола **18** в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при 100 К: спектры ^1H ЯМР (а) и ^{31}P ЯМР (б) растворов с относительной концентрацией фенола **18** и Rh_3PO примерно 1:1.17 по молям, спектры ^1H ЯМР (в) и ^{31}P ЯМР (г) растворов с относительной концентрацией фенола **18** и Rh_3PO примерно 1:0.39 по молям. Пунктирная линия указывает положение сигнала ^{31}P ЯМР свободного Rh_3PO .

химических сдвигов, характерном для мостиковых протонов в комплексах с водородной связью. В спектрах ^{31}P ЯМР того же раствора (Рисунок 3.5б) наблюдается два сигнала на 33.2 м.д. и 36.3 м.д. с относительными интегральными интенсивностями 1 и 7.5 соответственно. Сигнал на 33.2 м.д. относится к свободному Ph_3PO (см. Приложение В, Рисунок В1). Сигнал на 36.3 м.д. был отнесен к водородносвязанному комплексу Ph_3PO с фенолом **18**. Исходя из относительной концентрации фенола **18** и Ph_3PO в растворе (1:0.39) мы относим сигналы на 13.4 м.д. в спектрах ^1H ЯМР и 36.3 м.д. в спектрах ^{31}P ЯМР к комплексу Ph_3PO и фенола **18** с одной водородной связью (комплекс 1:1).

После увеличения концентрации фенола **18** в спектрах ^1H ЯМР (Рисунок 3.5в) число сигналов увеличивается, наблюдаются сигналы на 13.4 м.д., 12.5 м.д. и 11.8 м.д. с относительными интенсивностями 1, 3.1 и 11.3 соответственно. Также увеличивается число сигналов в спектрах ^{31}P ЯМР (Рисунок 3.5г), сигналы наблюдаются на 36.3 м.д., 39.3 м.д. и 42.8 м.д., их интенсивности относятся как 1, 1.2 и 3.9 соответственно.

Общее число сигналов в низкопольной части спектров ^1H ЯМР указывает на число различных по экранированию протонов ОН групп фенола **18**, а число сигналов в спектрах ^{31}P ЯМР указывает на число неэквивалентных ядер ^{31}P в Ph_3PO в растворе. Следовательно, в растворе образуется несколько типов комплексов с водородными связями между Ph_3PO и фенолом **18**. Увеличение концентрации фенола **18** в растворе приводит к перераспределению равновесия между различными типами комплексов. По числу наблюдаемых сигналов и их относительных интегральных интенсивностей можно установить стехиометрию комплексов. Анализируя сигналы и их интенсивности в спектрах ^1H и ^{31}P ЯМР для образцов с различным соотношением концентрации фенола **18** и Ph_3PO (Рисунок 3.5в,г) мы установили, что в растворе одна молекула Ph_3PO может участвовать в образовании водородной связи с одной (комплексы 1:1), двумя (комплексы 1:2) и даже тремя (комплексы 1:3) молекулами фенола **18**. Сигналы на 13.4 м.д. в спектрах ^1H ЯМР и на 36.3 м.д. в спектрах ^{31}P ЯМР мы отнесли к

комплексам с одной водородной связью между Ph_3PO и фенолом **18**, т.е. к комплексам 1:1. Сигналы на 12.5 м.д. в спектрах ^1H ЯМР и 39.3 м.д. в спектрах ^{31}P ЯМР были отнесены нами к комплексам 1:2, а сигналы на 11.8 м.д. в спектрах ^1H ЯМР и 42.8 м.д. в спектрах ^{31}P ЯМР – к комплексам 1:3. Предполагаемые структуры всех трех типов водородосвязанных комплексов, образуемых Ph_3PO и замещенным фенолом **18** в растворе в смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$, схематично показаны на Рисунке 3.6.

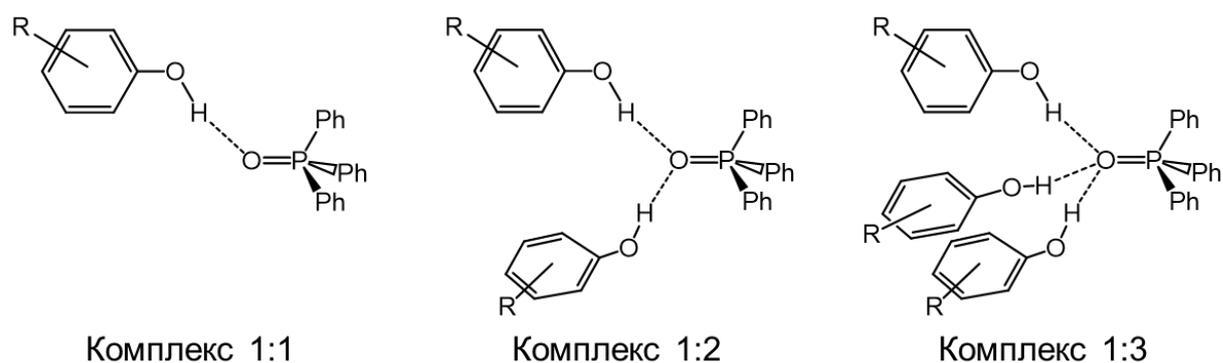


Рисунок 3.6. Структуры комплексов Ph_3PO с одной (комплекс 1:1), двумя (комплекс 1:2) и тремя (комплекс 1:3) молекулами замещенного фенола.

Спектры комплексов Ph_3PO и замещенных фенолов

На Рисунке 3.7 показаны низкопольные части спектров ^1H ЯМР (а) и ^{31}P ЯМР (б) растворов Ph_3PO с замещенными фенолами **1–18** в смеси $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при 100 К. Так как концентрации Ph_3PO и замещенных фенолов в растворе были сопоставимыми, то равновесие в растворе смещено преимущественно к комплексам 1:1. Тем не менее, в растворах с замещенными фенолами **3, 5–9, 11, 12, 15** и **16** наблюдаются сигналы, которые были отнесены к комплексам 1:2. Сигналы,



Рисунок 3.7. Низкопольные части спектров ^1H (а) и ^{31}P (б) ЯМР растворов Ph_3PO и замещенных фенолов **1–18** в смеси дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при 100 К. Пунктирная линия указывает положение сигнала ^{31}P ЯМР, $\delta\text{P}_{\text{free}}$, свободного Ph_3PO . Сигналы комплексов 1:2 отмечены как (*). Для наглядности сигналы с небольшой интенсивностью показаны на врезках спектра, для которых масштаб вертикальной шкалы увеличен примерно в 10 раз.

отнесенные к комплексам 1:3 наблюдались только на примере замещенного фенола **18**, как показано на Рисунках 3.5в,г и только в случае значительного

избытка фенола в растворе. Отнесения сигналов в спектрах ЯМР растворов с замещенными фенолами **1–17** ЯМР к комплексам 1:1 и 1:2 выполнены исходя из числа сигналов и их относительных интегральных интенсивностей так, как описано выше, на примере растворов Ph_3PO и замещенного фенола **18**. В некоторых случаях интенсивность сигналов комплексов 1:2 в ^1H и ^{31}P спектрах ЯМР очень мала и один из сигналов плохо различим на фоне шума. Интересно, что в спектрах ^1H ЯМР исследуемых растворов мы не обнаружили сигналов протонов ОН групп свободных замещенных фенолов либо их самоассоциатов, т.е., по-видимому, все молекулы замещенных фенолов в растворе $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при 100 К либо участвуют в образовании комплексов с Ph_3PO , либо вымораживаются из раствора. Последнее подтверждается изменением относительных концентраций Ph_3PO и замещенного фенола при понижении температуры. Вместе с тем, в некоторых спектрах ^{31}P ЯМР мы наблюдаем сигнал свободного Ph_3PO , положение этого сигнала отмечено пунктирной линией на Рисунке 3.7. Химические сдвиги в комплексах 1:1, 1:2, 1:3 мостиковых протонов, $\delta\text{H}_{1:1}$, $\delta\text{H}_{1:2}$ и $\delta\text{H}_{1:3}$, и ядер атома фосфора трифенилфосфиноксида, $\delta\text{P}_{1:1}$, $\delta\text{P}_{1:2}$ и $\delta\text{P}_{1:3}$, обнаруженные в спектрах ^1H и ^{31}P ЯМР растворов Ph_3PO и замещенных фенолов **1–18** собраны в Таблице 3.1.

Наблюдается общая для всех комплексов закономерность: образование каждой последующей водородной связи между Ph_3PO и замещенным фенолом приводит к уменьшению прочности каждой связи, что проявляется как смещение сигналов мостиковых протонов в спектрах ^1H ЯМР в более сильное поле [163] относительно сигнала комплекса 1:1, т.е. проявляется антикооперативность водородных связей на химических сдвигах мостиковых протонов. Напротив, сигналы ^{31}P комплексов с увеличением числа водородных связей смещаются в более слабое поле относительно сигнала комплекса 1:1. Таким образом, можно заключить, что химические сдвиги ^1H являются маркерами прочности каждой водородной связи в отдельности, тогда как химический сдвиг ^{31}P фосфиноксида является маркером суммарной прочности всех водородных связей с группой $\text{P}=\text{O}$. Результаты квантово-химических расчетов комплексов 1:2, образованных Me_3PO и донорами протона, также указывают на чувствительность δP к суммарной

прочности водородных связей, тогда как δH чувствителен к прочности одной связи (см. Главу 2).

Таблица 3.1. Главные спектральные характеристики (химические сдвиги $\delta H_{1:1}$, $\delta H_{1:2}$, $\delta H_{1:3}$ и $\delta P_{1:1}$, $\delta P_{1:2}$, $\delta P_{1:3}$ в м.д.) и энергетические характеристики (энтальпии $\Delta H_{1:1}$, $\Delta H_{1:2}$, $\Delta H_{1:3}$ в кДж·моль⁻¹) комплексов различного стехиометрического состава с водородными связями между Ph_3PO и замещенными фенолами **1–18**. Энтальпии образования комплексов рассчитаны с использованием линейной корреляции, приведенной в работе [163] (см. также уравнение 3.1).

№	Донор протона	$\delta H_{1:1}$	$\delta H_{1:2}$	$\delta H_{1:3}$	$\delta P_{1:1}$	$\delta P_{1:2}$	$\delta P_{1:3}$	$\Delta H_{1:1}$	$\Delta H_{1:2}$	$\Delta H_{1:3}$
1	2,6-дибромофенол	10.03	–	–	35.78	–	–	18.52	–	–
2	2,6-дихлорофенол	10.76	–	–	34.57	–	–	21.57	–	–
3	4-фторфенол	11.03	10.11	–	35.23	39.48	–	22.70	37.70	–
4	2-нитрофенол	11.10	–	–	33.28	–	–	22.99	–	–
5	фенол	11.10	10.23	–	35.04	38.84	–	22.99	38.70	–
6	4-хлорофенол	11.25	10.27	–	35.47	39.92	–	23.62	39.04	–
7	4-бромофенол	11.28	10.28	–	35.40	39.91	–	23.74	39.12	–
8	3-хлорфенол	11.44	10.39	–	35.57	–	–	24.41	40.04	–
9	3-цианофенол	11.70	10.56	–	35.85	–	–	25.50	41.46	–
10	2-хлорфенол	12.06	–	–	35.14	–	–	27.00	–	–
11	4-цианофенол	12.07	10.91	–	35.87	41.31	–	27.04	44.39	–
12	2,3,4,5,6-фторфенол	12.12	11.06	–	36.60	–	–	27.25	45.64	–
13	2-йодфенол	12.13	–	–	34.76	–	–	27.29	–	–
14	2,4-дихлорофенол	12.15	–	–	35.46	–	–	27.38	–	–
15	4-нитрофенол	12.45	11.22	–	36.23	42.03	–	28.63	46.98	–
16	2-цианофенол	12.60	11.27	–	35.70	41.83	–	29.26	47.40	–
17	2,6-дихлоро-4-нитрофенол	12.68	–	–	34.77	–	–	29.59	–	–
18	2-хлоро-4-нитрофенол	13.40	12.50	11.08	36.30	39.30	42.84	32.60	57.68	77.74

Прочности водородных связей в комплексах: корреляция с $\Delta\delta P$

Напомним, что экспериментальная проверка возможности оценки прочности водородной связи по наблюдаемому изменению химического сдвига ^{31}P , $\Delta\delta P$, является главной целью этой части исследований. Как было показано выше, экспериментальный химический сдвиг δP чувствителен к образованию водородной связи в комплексах различной стехиометрии, образованными Ph_3PO и замещенными фенолами **1–18**. Общий диапазон изменения δP составляет примерно 10 м.д. (см. Рисунок 3.7б и Таблицу 3.1).

В спектрах 1H ЯМР растворов Ph_3PO с замещенными фенолами **1–18** наблюдается общая закономерность: с увеличением протонодонорной способности замещенных фенолов сигналы мостиковых протонов смещаются в более слабое поле, в область химических сдвигов 10–13.5 м.д., что указывает на образование водородных связей средней прочности в комплексах. Изменение химического сдвига протона при образовании водородной связи, $\Delta\delta H$, коррелирует с прочностью водородной связи, определяемой в этой части работы как энтальпия образования комплекса, ΔH . Корреляция $\Delta H(\delta H)$ для $O-H\cdots O$ водородных связей в различных фенолах и карбоновых кислотах хорошо описывается линейным уравнением (3.1) как показано в работе [163].

$$\Delta H \text{ (в кДж}\cdot\text{моль}^{-1}) = 4.18 \cdot \Delta\delta H \text{ (в м.д.)} + 1.67 \quad (3.1)$$

Сигналы протонов гидроксильных групп свободных фенолов **1–18** не были обнаружены в спектрах 1H ЯМР при 100 К, поэтому изменение химического сдвига при образовании комплекса, $\Delta\delta H = \delta H - \delta H_{free}$, мы рассчитывали с использованием значения $\delta H_{free} = 6$ м.д., которое является средним значением химических сдвигов свободных фенолов и было вычислено по спектрам 1H ЯМР растворов свободных замещенных фенолов в хлороформе при комнатной температуре [170]. Прочность водородной связи в комплексах 1:1, $\Delta H_{1:1}$, полученная из (3.1), варьируется в интервале от ~ 19 кДж·моль $^{-1}$ до ~ 33 кДж·моль $^{-1}$, что несколько меньше, чем в комплексах Me_3PO с некоторыми замещенными фенолами (см. Главу 2).

Прочность водородных связей в комплексах 1:2, $\Delta H_{1:2}$, и комплексе 1:3, $\Delta H_{1:3}$, рассчитывались как алгебраическая сумма прочностей всех водородных связей в комплексе, каждая из которых рассчитывалась с использованием уравнения (3.1). Суммарная прочность водородных связей в комплексах 1:2 варьируется в интервале от ~ 38 кДж·моль⁻¹ до ~ 58 кДж·моль⁻¹, и меньше, чем прочность водородных связей в комплексах Me₃PO с двумя донорами протона (см. Главу 2). Полученные значения $\Delta H_{1:1}$, $\Delta H_{1:2}$ и $\Delta H_{1:3}$ собраны в Таблице 3.1.

Корреляция между суммарной прочностью водородных связей и наблюдаемым изменением химического сдвига ядра фосфора, $\Delta\delta P$, в комплексах 1:1, 1:2 и 1:3 показана на Рисунке 3.8. Наблюдается тенденция: увеличивается $\Delta\delta P$ с увеличением суммарной прочности водородных связей в комплексах. Хорошая корреляция $\Delta H(\Delta\delta P)$ наблюдается для всех комплексов с *мета*- и *пара*-замещенными фенолами (обозначены закрашенными точками на Рисунке 3.8). Корреляция $\Delta H(\Delta\delta P)$ кажется общей для комплексов различной стехиометрии и выглядит нелинейной, корреляция хорошо описывается степенной функцией: $\Delta H = 16.6 \cdot \Delta\delta P^{0.47}$. Кривая, соответствующая этой функции, показана сплошной линией на Рисунке 3.8. Точки данных для комплексов с *мета*- и *пара*-замещенными фенолами отклоняются от корреляции $\Delta H(\Delta\delta P)$ менее чем на 3 кДж·моль⁻¹.

Почти все точки данных, относящиеся к комплексам с *орто*-замещенными фенолами (обозначены выколотыми точками на Рисунке 3.8), отклоняются от корреляционной кривой. Этот эффект может быть связан с наличием в комплексах дополнительных взаимодействий, которые схематично изображены на Рисунке 3.9. Дополнительные взаимодействия могут быть обнаружены между P=O группой фосфиноксида и заместителем в *орто* положении: F, Cl, Br, I, как показано на Рисунке 3.9а,б. В случае, когда заместителем в *орто* положении является нитрогруппа, как в феноле **15**, возможно образование внутримолекулярной водородной связи вида ОНО [171], которая, по-видимому, сохраняется при образовании комплексов с Ph₃PO, т.е. в комплексах наблюдается образование

бифуркатных водородных связей, как показано на Рисунке 3.9в. Последнее предположение подтверждается в наших экспериментах незначительным изменением химического сдвига δP при образовании водородной связи, равным 0.07 м.д., тогда как химический сдвиг мостикового протона (~ 11 м.д) указывает на образование водородной связи средней прочности.

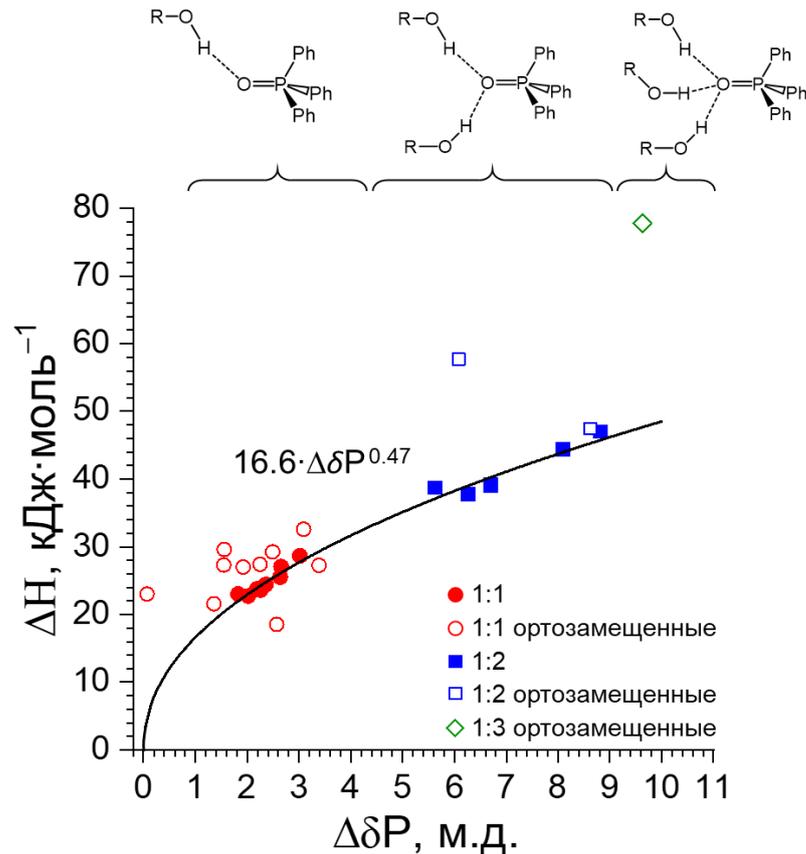


Рисунок 3.8. Корреляция $\Delta H(\Delta\delta P)$ для комплексов 1:1 (красные круги), 1:2 (синие квадраты) и 1:3 (зеленый ромб) с водородными связями между Ph₃PO и замещенными фенолами 1–18. Выколотые точки относятся к комплексам с *орто*-замещенными фенолами. Сплошная линия соответствует аппроксимационной кривой, построенной по методу наименьших квадратов без учета точек данных для *орто*-замещенных фенолов.

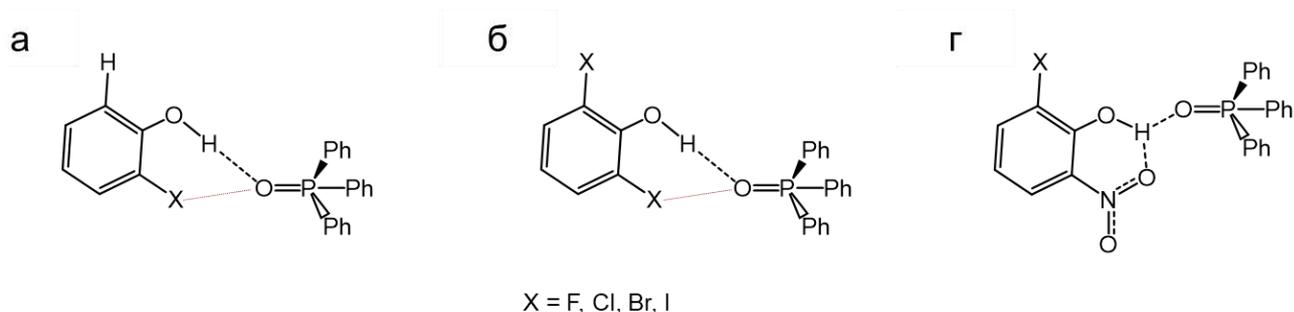


Рисунок 3.9. Предполагаемые дополнительные взаимодействия в комплексах Ph_3PO с замещенными фенолами: между группой $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксида и (а) заместителем X (X = F, Cl, Br, I) фенола в *орто* положении (б) любым из двух заместителей X 2,6-замещенного фенола, а также (в) образование бифуркатной водородной связи с участием нитрогруппы в *орто* положении фенола в комплексе с фенолом **15**.

Отметим, что корреляция $\Delta H(\Delta\delta\text{P})$, показанная на Рисунке 3.8, хорошо описывается степенной функцией, как и корреляция $\Delta E^t(\Delta\delta\text{P}^t)$, показанная на Рисунке 2.23в (см. Главу 2). Коэффициенты и показатели степеней в функциях для корреляций отличаются, что было довольно ожидаемым, поскольку: изменились свойства среды (в расчетах растворитель учитывался неявно (хлороформ), а в эксперименте использовалась смесь $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$), были выбраны фосфиноксиды с разными заместителями (Me_3PO в расчетах, Ph_3PO в этом исследовании), а также в расчетах не учитывается влияние дополнительных слабых водородных связей между группой $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксида и молекулами растворителя.

3.7. Выводы

Мы экспериментально исследовали водородные связи в комплексах трифенилфосфиноксида с 18-ю различными замещенными фенолами в растворе в смеси сжиженных дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при 100 К. Было установлено, что трифенилфосфиноксид может образовывать одну, две и даже три водородные связи с замещенными фенолами. Показано, что химический сдвиг ^{31}P ЯМР чувствителен к образованию водородных связей и изменяется до 10 м.д. Мы продемонстрировали, что δP коррелирует с суммарной прочностью водородных связей, ΔH , образованных с группой $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксида. Корреляция $\Delta H(\Delta\delta\text{P})$ является общей для комплексов различной стехиометрии, образованных трифенилфосфиноксидом и метазамещенными или паразамещенными фенолами и описывается простым степенным уравнением $\Delta H = 16.6 \cdot \Delta\delta\text{P}^{0.47}$. Мы предполагаем, что отклонение точек данных, соответствующих комплексам с *орто*-замещенными фенолами, от общей корреляции может быть объяснено наличием дополнительных взаимодействий между заместителем в *орто* положении и группой $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксида, а в некоторых случаях образованием бифуркатных водородных связей. Мы пришли к выводу, что δP может использоваться для точной оценки прочности водородных связей в комплексах с метазамещенными и паразамещенными фенолами с точностью 3 кДж·моль⁻¹.

Глава 4. Экспериментальное исследование комплексов фосфиноксидов и замещенных фенолов в растворах CCl_4 методами ИК спектроскопии

4.1. Введение и постановка задачи

Результаты квантово-химических расчетов комплексов 1:1 и 1:2, образованных триметилфосфиноксидом и донорами протонов (см. Главу 2) указывают на наличие корреляции между прочностью водородной связи и частотой валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксида, $\nu_{\text{P}=\text{O}}$, (см. Рисунок 2.23а). Экспериментальных исследований, подтверждающих наличие таких корреляций в растворах, в литературе обнаружено мало [144]. Поэтому в этой части работы мы сосредоточились на экспериментальной проверке корреляции $\Delta H(\Delta \nu_{\text{P}=\text{O}})$ для набора комплексов 1:1 с межмолекулярными водородными связями между фосфиноксидами и замещенными фенолами в растворе при комнатной температуре с помощью ИК спектроскопии. В качестве растворителя мы использовали четыреххлористый углерод, CCl_4 , потому что его полосы поглощения не попадают в область спектра, в которой наблюдаются колебания групп OH и $\text{P}=\text{O}$, а исследуемые соединения хорошо в нем растворимы (в квантово-химических исследованиях, Глава 2, параметры растворителя соответствовали CHCl_3 , однако в спектрах полосы поглощения CHCl_3 могут накладываться на полосы поглощения исследуемых нами соединений). Трифенилфосфиноксид (Ph_3PO), три-*n*-бутилфосфиноксид (Bu_3PO) и гексаметилфосфортриамид ($(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$) были выбраны в качестве акцепторов протона (см. структуры на Рисунке 4.1).

В качестве доноров протона мы выбрали девять замещенных фенолов, которые заметно отличаются по своей протонодонорной способности, см. Рисунок 4.2 (номера замещенных фенолов, введенные ранее в Главе 3, сохранены здесь для общности), также в набор добавлена молекула спирта $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Отметим, что набор замещенных фенолов содержит фенолы с одним (18, 19) и двумя (1, 17) *орто*-заместителями. В Главе 2 мы показали, что точки

данных, соответствующие комплексам Ph_3PO с такими фенолами, отклоняются от корреляции $\Delta H(\delta\text{P})$, поэтому в этой главе мы дополнительно исследуем влияние заместителей в *орто*-положении замещенных фенолов на корреляцию $\Delta H(\Delta\nu_{\text{P=O}})$ для комплексов с фосфиноксидами.

Для каждого комплекса 1:1, общая структура которых показана на Рисунке 4.3, мы оценили энтальпии комплексообразования, ΔH , по частотам колебаний групп OH , ν_{OH} . Основная цель – экспериментально оценить возможность использования изменения частоты колебания группы P=O при комплексообразовании, $\Delta\nu_{\text{P=O}}$, для оценки прочности комплексов.

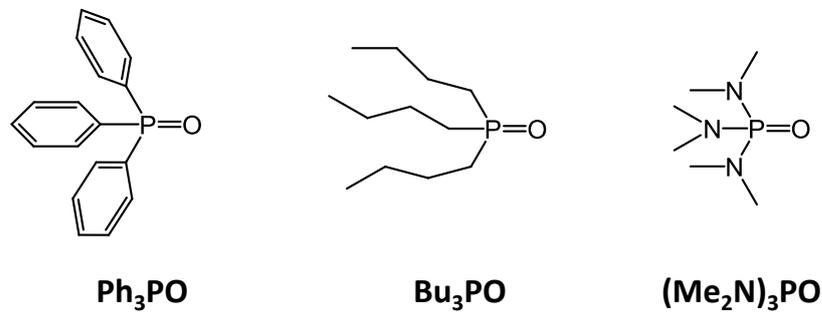


Рисунок 4.1. Набор P=O акцепторов протонов, рассматриваемых в этой главе: трифенилфосфиноксид (Ph_3PO), три-*n*-бутилфосфиноксид (Bu_3PO) и гексаметилфосфортриамид ($(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$).

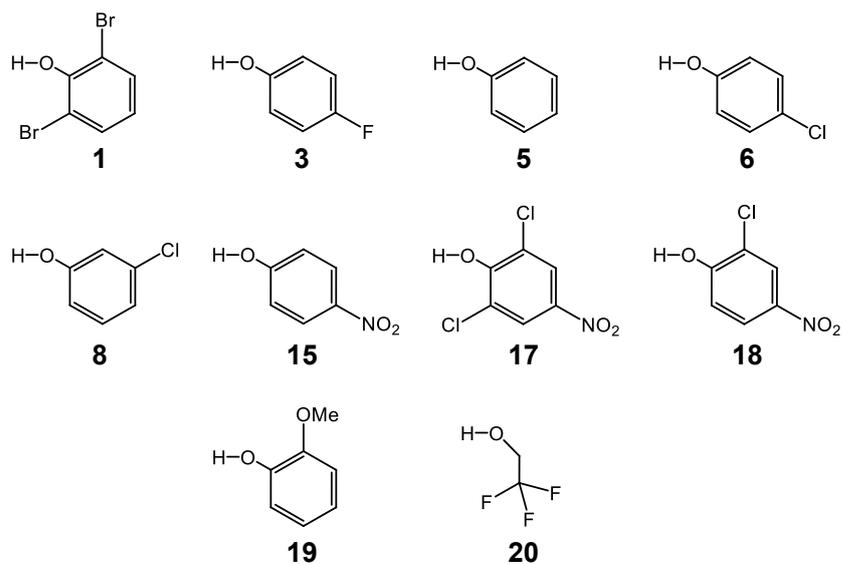


Рисунок 4.2. Набор OH доноров протона, рассматриваемых в этой главе в качестве партнеров в комплексах с фосфиноксидами.

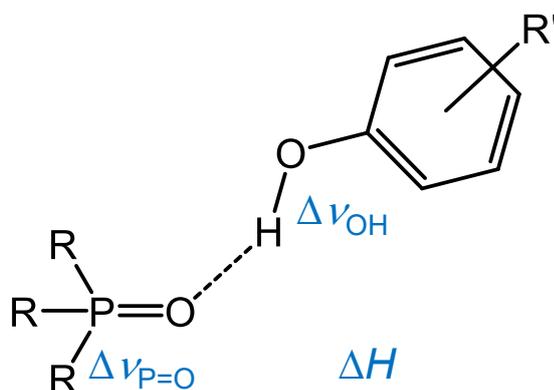


Рисунок 4.3. Общая структура комплексов, образованных фосфиноксидами и замещенными фенолами (здесь аналогичная структура комплекса R_3PO со спиртом **20** пропущена для краткости). В этой части работы рассматривается следующий набор главных энергетических и ИК спектральных параметров: энтальпия комплексообразования, ΔH ; изменения частот валентных колебаний групп $P=O$, $\Delta \nu_{P=O}$, и групп OH , $\Delta \nu_{OH}$.

4.2. Приготовление образцов

Фосфиноксиды (Ph_3PO , Bu_3PO и $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$) и доноры протона (замещенные фенолы и спирт) были приобретены у *Sigma-Aldrich* и использовались без дополнительной очистки. Сначала мы готовили исходный раствор R_3PO в CCl_4 с концентрацией 2–10 ммоль·л⁻¹. Для каждого фосфиноксида приблизительно 2 мл исходного раствора переносили во флакон, в который впоследствии добавляли выбранный донор протона, пока не образовывался насыщенный раствор или концентрация донора протона в растворе не становилась примерно в восемь раз больше концентрации фосфиноксида. Затем половину полученного раствора использовали для регистрации ИК спектров, в то время как в оставшийся раствор добавляли исходный раствор R_3PO , получая раствор с той же концентрацией R_3PO , что и раньше, и вдвое меньшей концентрацией донора протона. Затем процедуру повторяли несколько раз, в результате чего для каждой пары фосфиноксид-фенол была получена серия растворов с концентрацией донора протона, равной 1/2, 1/4, 1/8, 1/16 и 1/32 от исходной.

4.3. Измерение ИК спектров растворов в CCl_4

Спектры в инфракрасной области регистрировались с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6700. Прибор оснащен светоделителем Ge/KBr, детектором DTGS TEC и глобаром в качестве источника света. Спектры на приборе регистрировал к.ф.-м.н., доц. Р.Е. Асфин. Все спектры были зарегистрированы с разрешением 1 см^{-1} при комнатной температуре близкой к $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Каждый спектр был получен путем регистрации и накопления 50 интерферограмм. Использовались стандартные жидкостные ячейки с длиной пути 1.03 мм или 0.544 мм. Спектры комплексов были получены путем вычитания спектров мономеров из спектров их смесей, как было описано в работе [172]. Спектры мономеров исследуемых фенолов и спирта (см. Рисунок 4.2) были вычтены на основе интенсивности полосы ν_{OH} . Эта полоса в спектрах мономеров существенно отличается по волновому числу и форме от аналогичной полосы в спектрах комплексов. Однако, кажется, что в некоторых случаях волновое число, соответствующее максимуму этой полосы, слегка зависит от концентрации фенола и других компонентов смеси. Это приводит к некоторым дисперсионным особенностям в получаемом спектре комплекса в области полосы ν_{OH} мономера. Спектры мономеров фосфиноксидов были вычтены на основе интенсивности полосы $\nu_{\text{P=O}}$ свободного R_3PO . Далее, из концентрационной серии, полученной для каждой комбинации фосфиноксида и донора протона, мы выбрали спектры образцов, для которых зависимость расположения полос и их формы от концентрации больше не наблюдалась при дальнейшем разбавлении.

4.4. Основные результаты и обсуждения

Спектры индивидуальных соединений

ИК спектры растворов Ph_3PO , Bu_3PO и $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ в CCl_4 (4–6 ммоль·л⁻¹) при комнатной температуре в областях 3700–2000 см⁻¹ и 1100–1250 см⁻¹ показаны в Приложении С, на Рисунках С1–С3. Область 3700–2000 см⁻¹ содержит полосы валентных колебаний СН, обнаруживаемые для всех трех исследованных фосфиноксидов. Область 1100–1250 см⁻¹ содержит, среди прочего, полосы валентных колебаний групп Р=О. Для Ph_3PO интенсивная полоса $\nu_{\text{P=O}}$ расположена вблизи 1202 см⁻¹; также видны полосы средней интенсивности, относящиеся к валентным колебаниям С–Р и дважды/трижды вырожденным деформационным колебаниям С–Н. Для Bu_3PO полоса $\nu_{\text{P=O}}$, расположенная вблизи 1169 см⁻¹, является самой сильной полосой в этой области спектра. Для $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ полоса $\nu_{\text{P=O}}$ расположена на 1212 см⁻¹; ранее в работе [173] сообщалось о несколько ином значении, равным 1207 см⁻¹. Волновые числа валентных колебаний Р=О даны в Приложении С, Таблица С1.

Мы также записали спектры растворов доноров протона в CCl_4 с концентрацией 8–60 ммоль·л⁻¹ для дальнейшего использования и сравнения со спектрами комплексов с фосфиноксидами. Для наглядности в следующем разделе эти спектры показаны вместе со спектрами комплексов. Волновые числа валентных колебаний ОН групп также даны в Приложении С, Таблица С1.

Спектры комплексов фосфиноксидов и замещенных фенолов

При добавлении доноров протона к растворам фосфиноксидов наблюдались спектральные изменения. Поскольку мы сосредоточились на изучении комплексов 1:1, были приняты некоторые меры для подавления образования различных комплексов другой стехиометрии, таких как 1:2, 1:3, и т.д. Чтобы достичь этого, мы разбавляли образцы, как описано в разделе Подготовка образцов, до тех пор, пока зависимость форм полос поглощения, относящихся к комплексу, от концентрации не становилась незначительной. Весь дальнейший анализ основан на спектрах этих разбавленных образцов. Ниже мы рассмотрим изменения, проявляющиеся в области валентных колебаний ОН групп и Р=О групп, по отдельности.

Для наглядности рассмотрим вид ИК спектров и опишем процедуру анализа на примере одного конкретного комплекса, а именно комплекса Ph_3PO с 4-фторфенолом **3**. ИК спектры свободного Ph_3PO , свободного фенола **3** и их комплекса показаны на Рисунке 4.4а в области $3700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$.

Узкая полоса ν_{OH} мономера **3** расположена на 3613 см^{-1} . При комплексообразовании появляется интенсивная широкая асимметричная полоса ν_{OH} в области $3500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. Ширина и сдвиг этой полосы указывают на образование в комплексе водородной связи средней прочности. В качестве меры прочности водородной связи часто используется [83] сдвиг первого момента M_1 полосы ν_{OH} относительно мономера. Значение M_1 , также называемое “центром тяжести”, определяется как $M_1 = 1/M_0 \int A(\nu)\nu d\nu$, где $A(\nu)$ – поглощение, а M_0 – интегральная интенсивность полосы $M_0 = \int A(\nu)d\nu$. Интегрирование осуществляется по всей полосе. Положения M_1 и полосы ν_{OH} мономера показаны на Рисунке 4.4а в виде черных вертикальных линий, демонстрируя сдвиг полосы ν_{OH} при комплексообразовании, $\Delta\nu_{\text{OH}}$.

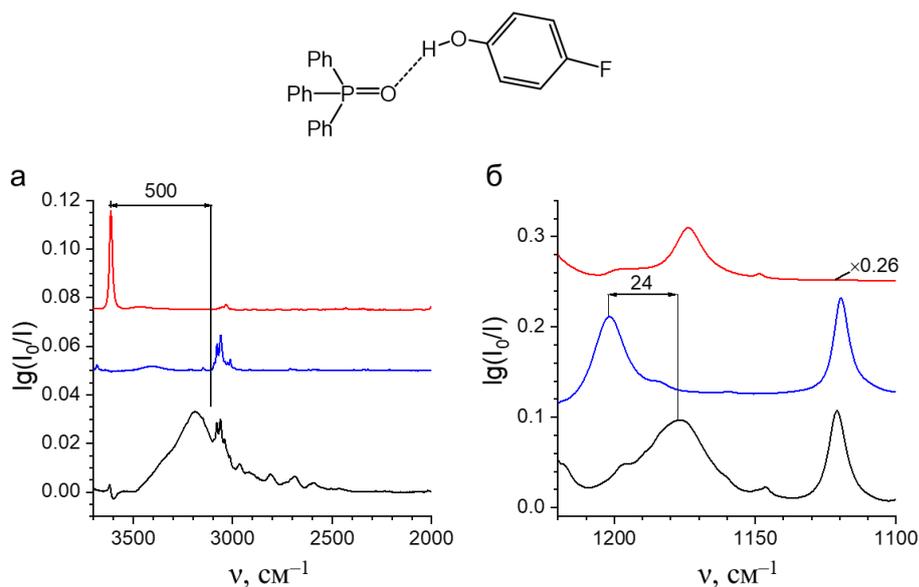


Рисунок 4.4. ИК спектры свободного 4-фторфенола **3** (отмечены красным), свободного Ph₃PO (отмечены синим) и их комплекса (отмечены черным) в растворе в CCl₄ при комнатной температуре. (а) Область валентных колебаний группы OH; (б) область валентных колебаний группы P=O. Указаны сдвиги полос ν_{OH} и $\nu_{\text{P=O}}$ при комплексообразовании. Спектры были смещены по вертикали для большей наглядности.

Ширину OH полос в комплексах с водородными связями часто можно объяснить Ферми-резонансом моды ν_{OH} с комбинационными переходами и обертонами мод в области «отпечатков пальцев», интенсивность которых существенно возрастает при взаимодействии с модой ν_{OH} [174–177]. В этом случае первый момент результирующей полосы должен совпадать с частотой перехода ν_{OH} в нулевом приближении, то есть, если интенсивность комбинированных полос и полос обертонов равна нулю. Это позволяет сравнить экспериментальный первый момент полосы комплекса с расчетной частотой колебания ν_{OH} или ее сдвигом при комплексообразовании. Дополнительно следует упомянуть, что полосы ν_{CH} фенильных колец, относящихся как к Ph₃PO, так и к фенолу **3**, перекрываются с широкой полосой ν_{OH} . Мы вычитали полосы ν_{CH} , используя спектры мономеров, как описано в Разделе 4.3, предполагая, что их частоты и интенсивности существенно не изменяются при комплексообразовании. Такая процедура

вычитания слегка влияет на точность определения M_1 (т.е. положения полосы ν_{OH}), но это не оказывает существенного влияния на результаты данного исследования.

Набор ИК спектров для всех других комбинаций фосфиноксидов и доноров протона представлен в Приложении С, Рисунки С4–С6, в то время как численные значения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ даны в Таблице 4.1.

При рассмотрении спектральной области валентных колебаний групп $\text{P}=\text{O}$ (около $1100\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) следует иметь в виду, что в той же области появляются полосы для нескольких других колебаний, что усложняет отнесение. А именно, это полоса $\nu_{\text{C-P}}$ и дважды/трижды вырожденные деформационные C-N колебания в Ph_3PO , $\nu_{\text{C-N}}$ полоса для $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ ($1199 \pm 2\text{ см}^{-1}$), полоса $\delta(\text{OH})$ фенолов, колебания CF для трифторэтанола **20** и, возможно, некоторые другие полосы.

Вновь для краткости рассмотрим пример комплекса Ph_3PO с 4-фторфенолом **3**. На Рисунке 4.4б показаны спектры свободного Ph_3PO , свободного фенола **3** и их комплекса. В этом случае, как и во всех других случаях, полоса $\nu_{\text{P=O}}$ смещается в низкочастотную область и становится немного шире при комплексообразовании. Мы определяем местоположение полосы $\nu_{\text{P=O}}$ по положению максимума полосы (измеряется с точностью до $\pm 1\text{ см}^{-1}$). Для всех других комплексов ИК спектры в области $\text{P}=\text{O}$ колебаний показаны в Приложении С, Рисунки С4–С6, а численные значения $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ даны в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Экспериментальные волновые числа и сдвиги (в см^{-1}) в ИК спектрах Ph_3PO , Bu_3PO , $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$, доноров протона **1**, **3**, **5**, **6**, **8**, **15**, **17**, **18**, **19**, **20** и их комплексов 1:1 в растворе в CCl_4 , зарегистрированных при комнатной температуре: центр тяжести полосы ν_{OH} , M_1 ; сдвиги полосы валентного колебания ОН групп, $\Delta\nu_{\text{OH}} = M_1 - \nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$; полоса валентного колебания групп Р=О, $\nu_{\text{P=O}}$; сдвиги полос колебаний Р=О, $\Delta\nu_{\text{P=O}} = \nu_{\text{P=O}} - \nu_{\text{P=O}}^{\text{free}}$; а также значения энтальпии комплексообразования, ΔH (в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), оцененные по сдвигам полосы ν_{OH} при комплексообразовании (более подробно описано в тексте). Числовые значения $\nu_{\text{P=O}}^{\text{free}}$ и $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ даны в Приложении С, Таблица С1.

Донор протона	Комплексы с Ph_3PO					Комплексы с Bu_3PO					Комплексы с $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$				
	№	M_1^a	$\Delta\nu_{\text{OH}}^a$	$\nu_{\text{P=O}}$	$\Delta\nu_{\text{P=O}}^b$	ΔH	M_1^a	$\Delta\nu_{\text{OH}}^a$	$\nu_{\text{P=O}}$	$\Delta\nu_{\text{P=O}}^b$	ΔH	M_1^a	$\Delta\nu_{\text{OH}}^a$	$\nu_{\text{P=O}}$	$\Delta\nu_{\text{P=O}}^b$
1	3005	-510	1159	-43	29.4	2850	-670	1143	-26	33.5	2875	-640	1164	-48	32.9
3	3110	-500	1178	-24	29.2	3070	-540	1149	-20	30.3	3055	-560	1173	-39	30.7 ^c
5	3120	-490	1179	-23	28.8	3060	-550	1148	-21	30.5	3030	-580	1174	-38	31.3 ^d
6	3090	-520	1177	-25	29.6	3020	-590	1146	-23	31.6	3020	-590	1172	-40	31.6 ^e
8	3070	-540	1176	-26	30.1	3005	-600	1146	-23	31.9	3000	-610	1172	-40	32.0
15	2985	-610	1171	-31	32.1	2875	-720	1141	-28	34.9	2890	-700	1164	-48	34.5
17	2815	-700	1149	-53	34.5	2660	-860	1118	-51	38.1	2720	-800	1137	-75	36.7
18	2890	-640	1167	-35	32.9	2765	-760	1135	-34	35.9	2805	-720	1160	-52	35.0
19	3160	-400	1184	-18	25.9	3060	-500	1148	-21	29.0	3020	-540	1171	-41	30.2
20	3225	-390	1185	-17	25.8	3150	-470	1148	-21	28.2	3170	-450	1178	-34	27.6 ^f

^a Точность измерения $\pm 30 \text{ см}^{-1}$

^b Точность измерения $\pm 3 \text{ см}^{-1}$

^c 29.9 в работе [178]

^d 32.3 в работе [178]

^e 33.5 в работе [178]

^f 34.2 в работе [179]

Корреляции между $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и $\Delta\nu_{\text{P=O}}$

В Таблице 4.1 приведены сдвиги полос $\nu_{\text{P=O}}$, $\Delta\nu_{\text{P=O}}$, и сдвиги полос ν_{OH} , $\Delta\nu_{\text{OH}}$, для изученных комплексов. В этом разделе корреляции между $|\Delta\nu_{\text{P=O}}|$ и $|\Delta\nu_{\text{OH}}|$ показаны на Рисунке 4.5 для комплексов доноров протона с Rh_3PO (черные точки), Vb_3PO (синие точки), $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ (красные точки). В наборе изученных комплексов $|\Delta\nu_{\text{P=O}}|$ варьируется в широком диапазоне от 17 см^{-1} до 75 см^{-1} , тогда как $|\Delta\nu_{\text{OH}}|$ варьируется в диапазоне от 390 см^{-1} до 860 см^{-1} . Кажется, что корреляции между $|\Delta\nu_{\text{OH}}|$ и $|\Delta\nu_{\text{P=O}}|$ индивидуальны для каждого набора комплексов с различными фосфиноксидами и монотонны во всем диапазоне: $|\Delta\nu_{\text{P=O}}|$ увеличивается с увеличением $|\Delta\nu_{\text{OH}}|$. Разброс точек для комплексов Rh_3PO с более слабыми донорами протонов **19, 3, 5, 6, 8** меньше, чем для комплексов Vb_3PO или $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ с теми же донорами протонов. Напротив, в случае более сильных доноров протона **1, 15, 17, 18** разброс точек меньше для комплексов Vb_3PO . Заметим, что точка, соответствующая комплексу Rh_3PO с 2,6-дибромфенолом **1**, значительно отклоняется от общей тенденции. Это, вероятно, связано с близостью атома кислорода группы P=O и одного из *орто*-галогенов, что обсуждалось в Главе 3 (см. Рисунок 3.8).

Корреляция между $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ и $\Delta\nu_{\text{OH}}$ может быть достаточно хорошо описана степенной функцией $|\Delta\nu_{\text{OH}}| = a \cdot (|\Delta\nu_{\text{P=O}}|)^b$, где коэффициенты a и b индивидуальными для каждого фосфиноксида. Эти коэффициенты были получены методом наименьших квадратов, полученные уравнения приведены в Таблице 4.2 (в случае Rh_3PO точка для комплекса Rh_3PO с 2,6-дибромфенолом **1** была исключена из аппроксимации).

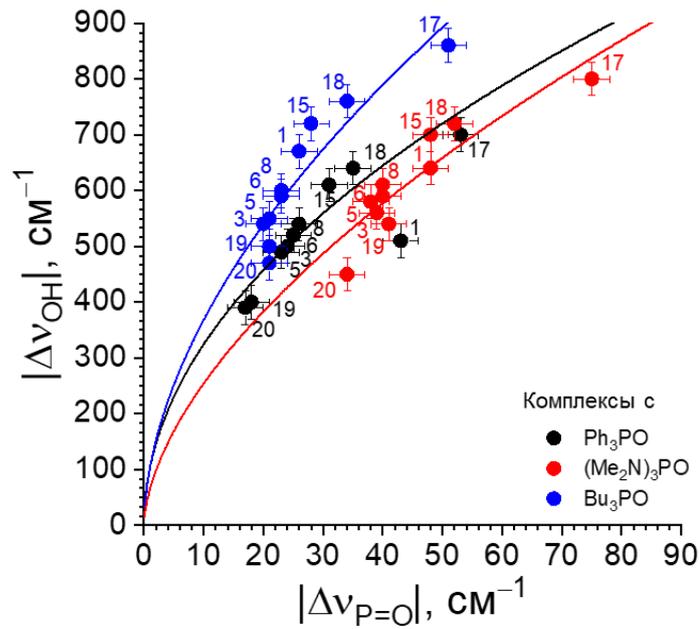


Рисунок 4.5. Корреляции между $|\Delta\nu_{\text{OH}}|$ и $|\Delta\nu_{\text{P=O}}|$, построенные на основе экспериментальных данных, представленных в Таблице 4.1. Сплошные кривые соответствуют корреляционным функциям, представленным в явном виде в Таблице 4.2.

Таблица 4.2. Аппроксимационные функции, полученные для корреляций $\Delta\nu_{\text{OH}}(\Delta\nu_{\text{P=O}})$ и $\Delta H(\Delta\nu_{\text{P=O}})$ ($\Delta\nu_{\text{OH}}$, $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ в cm^{-1} , ΔH в $\text{kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$; сплошные кривые, построенные по этим функциям, показаны на Рисунках 4.5 и 4.6).

Комплексы с	Функции для корреляции $\Delta\nu_{\text{OH}}(\Delta\nu_{\text{P=O}})$	Функции для корреляции $\Delta H(\Delta\nu_{\text{P=O}})$
Ph_3PO	$ \Delta\nu_{\text{OH}} = 104 \cdot (\Delta\nu_{\text{P=O}})^{0.49}$	$\Delta H = 13.3 \cdot (\Delta\nu_{\text{P=O}})^{0.25}$
Bu_3PO	$ \Delta\nu_{\text{OH}} = 104 \cdot (\Delta\nu_{\text{P=O}})^{0.55}$	$\Delta H = 13.3 \cdot (\Delta\nu_{\text{P=O}})^{0.28}$
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$	$ \Delta\nu_{\text{OH}} = 65 \cdot (\Delta\nu_{\text{P=O}})^{0.59}$	$\Delta H = 10.5 \cdot (\Delta\nu_{\text{P=O}})^{0.30}$

Прочности водородных связей в комплексах: корреляция с $\Delta\nu_{\text{P=O}}$

Теперь вернемся к главной цели этой части работы – оценке энтальпии комплексообразования, ΔH , по сдвигу полосы $\nu_{\text{P=O}}$ при комплексообразовании. Для комплексов с нековалентными связями в случаях, когда прямые измерения недоступны, значения ΔH обычно оцениваются с использованием их корреляции с определенными спектральными параметрами. Существует несколько примеров такой оценки ΔH для комплексов с фосфиноксидами посредством измерений констант равновесия комплексообразования. Так, например, константы равновесия были получены по изменениям интенсивности полосы мономера ν_{OH} в ИК спектрах, зарегистрированных для растворов спиртов [179] или замещенных фенолов [178], при добавлении $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ (см. Таблицу 4.1).

Здесь мы оцениваем энтальпии комплексообразования для набора изученных комплексов по сдвигам полосы ν_{OH} при комплексообразовании, $\Delta\nu_{\text{OH}}$, с использованием уравнения, упомянутого ранее в работе [180]: $\Delta H = 1.3 \cdot (|\Delta\nu_{\text{OH}}|)^{0.5}$, где ΔH следует брать в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $\Delta\nu_{\text{OH}}$ в см^{-1} . Значения ΔH , оцененные с использованием этого уравнения, приведены в Таблице 4.1 для всех комплексов, изученных в этой главе. В наборе из 30-ти комплексов ΔH изменяется в диапазоне от $\sim 25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ до $\sim 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Значения ΔH для комплексов $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ с фенолами **3**, **5** и **6** очень хорошо совпадают – в пределах $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ – с теми, что указаны в работах [178,179], тогда как для комплекса $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ со спиртом **20** отклонение несколько больше, около $7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Последнее можно было бы объяснить тенденцией спиртов к само-димеризации, что делает подход к измерению энтальпии, используемый в работах [178,179], вероятно, менее применимым.

Корреляции между $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ и оцененными значениями ΔH показаны на Рисунке 4.6. Визуально график $\Delta H(|\Delta\nu_{\text{P=O}}|)$ очень похож на график, показанный на Рисунке 4.5, поскольку значения ΔH рассчитывались из значений $|\Delta\nu_{\text{OH}}|$ с

использованием степенной функции. Поэтому функции аппроксимации для точек данных на Рисунке 4.6 также являются степенными функциями и приведены в Таблице 4.2. По-видимому, показатели степенных функций незначительно зависят от типа фосфиноксида и варьируются в диапазоне от 0.25 до 0.35. Таким образом, существует сильная корреляция между ΔH и $|\Delta\nu_{P=O}|$ для комплексов фосфиноксидов R_3PO , хотя значения параметров корреляции зависят от заместителей R.

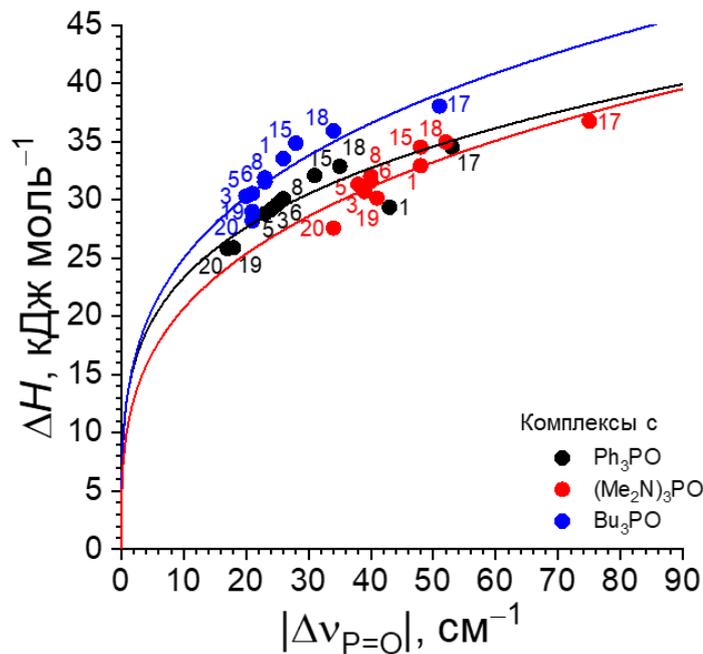


Рисунок 4.6. Корреляции между энтальпией комплексообразования ΔH , оцененной по сдвигу полос ν_{OH} в ИК спектрах, и $|\Delta\nu_{P=O}|$ для комплексов изученных доноров протона с Ph_3PO (черные точки), Bu_3PO (синие точки) и $(Me_2N)_3PO$ (красные точки). Сплошные кривые соответствуют корреляционным функциям, уравнения которых даны в явном виде в Таблице 4.2.

4.5. Выводы

В этой главе мы экспериментально исследовали 30 комплексов с водородными связями, образованных тремя фосфиноксидами, Ph_3PO , Bu_3PO , $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ с девятью различными замещенными фенолами и одним спиртом. Анализируя ИК спектры, зарегистрированные для растворов исследуемых комплексов в CCl_4 , мы установили нелинейные корреляции между энтальпией комплексообразования и сдвигом полосы $\nu_{\text{P=O}}$ в диапазоне рассматриваемых значений прочности водородных связей (25–40 кДж·моль⁻¹).

Полученные корреляционные функции, по-видимому, ограничены областью применения, поскольку их числовые параметры различаются для различных замещенных фосфиноксидов. Тем не менее, между всеми описанными корреляционными функциями имеется достаточное сходство, так что можно предложить грубое правило оценки: сдвиг полос $\nu_{\text{P=O}}$ на 5 см⁻¹ соответствует изменению прочности водородной связи приблизительно на 1 кДж·моль⁻¹. Также можно утверждать, что точность значений ΔH , рассчитанных по сдвигам полос ν_{OH} и $\nu_{\text{P=O}}$, приблизительно равна 3 кДж·моль⁻¹, поэтому как $\Delta\nu_{\text{OH}}$, так и $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ могут быть использованы для оценки прочности водородной связи.

Заключение

В работе были исследованы энергетические, геометрические и спектральные характеристики водородных связей в комплексах фосфиноксидов с донорами протонов теоретически, методами квантовой химии, и экспериментально методами ИК и низкотемпературной ЯМР спектроскопии. Для каждого набора данных были установлены корреляции между изменениями спектральных характеристик группы P=O фосфиноксидов, $\Delta\delta P$ и $\Delta\nu_{P=O}$, и прочностью водородной связи в комплексах.

Квантово-химически для 140 комплексов с одной и двумя водородными связями между триметилфосфиноксидом и OH, NH, NH⁺, CH донорами протонов в полярной апротонной среде (хлороформ) было показано наличие корреляций между прочностью водородной связи, межатомными расстояниями в водородном мостике и изменением химического сдвига ³¹P в спектрах ЯМР, $\Delta\delta P$, а также изменением частоты валентного колебания группы P=O в ИК спектрах, $\Delta\nu_{P=O}$, при комплексообразовании. Установлено, что водородные связи в комплексах с двумя донорами протонов взаимодействуют антикооперативно. Значительные эффекты антикооперативности водородных связей в комплексах 1:2 проявляются на главных спектральных характеристиках, энергиях и расстояниях водородных связей. Набор корреляций был предложен для оценки эффектов антикооперативности на прочности и расстояниях водородных связей в комплексах по изменению спектральных параметров $\Delta\nu_{P=O}$ и $\Delta\delta P$ при комплексообразовании.

Экспериментально, методами низкотемпературной спектроскопии ЯМР были исследованы комплексы трифенилфосфиноксида с 18-ю замещенными фенолами в растворе в смеси дейтерированных фреонов CDF₃/CDF₂Cl, при температуре 100 К. Установлено, что в растворах как правило образуются комплексы фосфиноксида с одной и двумя молекулами донорами протонов. Впервые показано, что группа P=O трифенилфосфиноксида может участвовать в образовании трех водородных связей с донорами протонов. Продемонстрирована корреляция между $\Delta\delta P$ и суммарной прочностью водородных связей, образованных с группой P=O фосфиноксида. Корреляция является общей для

комплексов различной стехиометрии и описывается простым степенным уравнением.

Экспериментально, с помощью ИК спектроскопии исследованы 30 комплексов с водородными связями, образованными тремя фосфиноксидами, Ph_3PO , Bu_3PO , $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ с девятью различными замещенными фенолами и одним спиртом в растворе CCl_4 при комнатной температуре. Продемонстрированы нелинейные корреляции между сдвигом полосы $\nu_{\text{P=O}}$ в ИК спектрах и энтальпией комплексообразования. Корреляции являются общими для всех доноров протона с каждым фосфиноксидом.

Теоретические и экспериментальные корреляции, полученные в представленных исследованиях, предложены для оценки прочности водородных связей в комплексах по ИК и ЯМР спектральным характеристикам группы P=O фосфиноксидов в тех случаях, когда прямое измерение прочности другими методами недоступно или затруднено.

Благодарности

Эта работа содержит главные результаты исследований, выполненных за последние несколько лет под руководством, при поддержке и непосредственном участии многих людей. Каждому из них я благодарен за ценные замечания, помощь, поддержку и интересные дискуссии.

Особую благодарность я выражаю моему научному руководителю Петру Михайловичу Толстому за наставничество, отзывчивость и постоянную поддержку на протяжении многих лет.

Выражаю благодарность доценту кафедры Молекулярной спектроскопии Физического факультета СПбГУ Асфину Руслану Евгеньевичу за организацию, регистрацию ИК спектров и большую поддержку при анализе результатов.

Отдельную благодарность я выражаю Омару Алкхудеру за помощь в приготовлении образцов, за ценные замечания и плодотворное сотрудничество.

Благодарю сотрудников Лаборатории невалентных взаимодействий за дружескую атмосферу, дискуссии, помощь в проведении исследований. Я благодарен сотрудникам кафедры Молекулярной спектроскопии Физического факультета СПбГУ за знания и опыт, которые я получил за время обучения.

Я особенно благодарен моей семье за поддержку, понимание и заботу.

Я благодарю сотрудника РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования вещества» Михаила Андреевича Вовк за регистрацию спектров ЯМР при низких температурах.

Квантово-химические расчеты и регистрация ИК и ЯМР спектров выполнены с использованием оборудования и ресурсов Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, гранты № 18-13-00050 и 23-13-00095, и Мегагранта № 075-15-2022-1112.

Список литературы

1. Kostin M.A. Phosphine oxides as NMR and IR spectroscopic probes for the estimation of the geometry and energy of $\text{PO}\cdots\text{H}-\text{A}$ hydrogen bonds // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – Vol. 24, № 11. – Pp. 7121–7133.
2. Kostin M.A. Complexes of phosphine oxides with substituted phenols: hydrogen bond characterization based on shifts of $\text{P}=\text{O}$ stretching bands // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2024. – Vol. 26, № 13. – Pp. 10234–10242.
3. Goymer P. 100 years of the hydrogen bond // *Nat Chem.* – 2012. – Vol. 4, № 11. – Pp. 863–864.
4. Werner A. Ueber Haupt- und Nebenvalenzen und die Constitution der Ammoniumverbindungen // *Justus Liebig's Annalen der Chemie.* – 1902. – Vol. 322, № 3. – Pp. 261–296.
5. Moore T.S., Winmill T.F. CLXXVII. – The state of amines in aqueous solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1912. – Vol. 101. – Pp. 1635–1676.
6. Pfeiffer P. Zur Theorie der Farblacke, II // *Justus Liebig's Annalen der Chemie.* – 1913. – Vol. 398, № 2. – Pp. 137–196.
7. Langmuir I. Types of valence // *Science.* – 1921. – Vol. 54, № 1386. – Pp. 59–67.
8. Latimer W.M., Polarity and ionization from the standpoint of the lewis theory of valence // *J. Am. Chem. Soc.* – 1920. – Vol. 42, № 7. – Pp. 1419–1433.
9. Coulson C.A. THE HYDROGEN BOND: A review of the present interpretations and an introduction to the theoretical papers presented at the Congress // *Hydrogen Bonding.* Pergamon – 1959. – Pp. 339–360.
10. Morokuma K. Why Do Molecules Interact? The Origin of Electron Donor-Acceptor Complexes, Hydrogen Bonding, and Proton Affinity // *Acc. Chem. Res.* – 1977. – Vol. 10, № 8. – Pp. 294–300.
11. Kitaura K., A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation // *Int. J. Quantum Chem.* – 1976. – Vol. 10, № 2. – Pp. 325–340.

12. Morokuma K. Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C=O ...H-O hydrogen bond in H₂CO...H₂O and H₂CO...2H₂O // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 55, № 3. – Pp. 1236–1244.
13. Arunan E. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) // *Pure App. Chem.* – 2011. – Vol. 83, № 8. – Pp. 1637–1641.
14. Jeffrey G.A. Hydrogen-Bond Structure in Carbohydrate Crystals // *Acc. Chem. Res.* – 1978. – Vol. 11, № 7. – Pp. 264–270.
15. Jeffrey G.A. Hydrogen-bonding: An update // *Crystallogr. Rev.* – 1995. – Vol. 4, № 3. – Pp. 213–254.
16. Salbego P.R.S. [2]Rotaxanes Bearing a Tetralactam Macrocycle: The Role of a Trifurcated Hydrogen Bond in the Crystalline State // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. Vol. 2019, № 21. – Pp. 3464–3471.
17. Panigrahi S.K., Strong and weak hydrogen bonds in drug-DNA complexes: A statistical analysis // *J. Biosci.* – 2007. – Vol. 32, № 4. – Pp. 677–691.
18. Kurzydłowski D. Hydrogen-bonded cyclic dimers at large compression: The case of 1h-pyrrolo[3,2-h]quinoline and 2-(2'-pyridyl)pyrrole // *Molecules.* – 2021. – Vol. 26, № 13. – P. 3802.
19. Mulloyarova V. V. Cyclic trimers of phosphinic acids in polar aprotic solvent: Symmetry, chirality and H/D isotope effects on NMR chemical shifts // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 20, № 7. – Pp. 4901–4910.
20. Giba I.S., Self-assembly of hydrogen-bonded cage tetramers of phosphonic acid // *Symmetry* – 2021. – Vol. 13, № 2. – P. 258.
21. Gilli G., *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory* // New York: Oxford University Press. – 2009. – P. 251.
22. Wońska M. Hirshfeld atom refinement for modelling strong hydrogen bonds // *Acta Crystallogr. A* – 2014. – Vol. 70, № 5. – Pp. 483–498.
23. Wońska M. Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by x-ray crystallography // *Sci. Adv.* – 2016. – Vol. 2, № 5. – P. e1600192.
24. Fugel M. Probing the accuracy and precision of Hirshfeld atom refinement with HART interfaced with Olex2 // *IUCrJ.* – 2018. – Vol. 5, №1. – P. 32–44.

25. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. C* – 2015. – Vol. 71, № 1. – Pp. 3–8.
26. Steiner T. Lengthening of the covalent O–H bond in O–H···O hydrogen bonds re-examined from low-temperature neutron diffraction data of organic compounds // *Acta Crystallogr. B*. – 1994. – Vol. 50, № 3. – Pp. 348–357.
27. Bertolasi V. Resonance-assisted O–H···O hydrogen bonding: Its role in the crystalline self-recognition of β -diketone enols and its structural and IR characterization // *Chem. Eur. J.* – 1996. – Vol. 2, № 8. – Pp. 925–934.
28. Steiner T. Lengthening of the covalent X–H bond in heteronuclear hydrogen bonds quantified from organic and organometallic neutron crystal structures // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – Vol. 102, № 35. – Pp. 7041–7052.
29. Limbach H.-H. OHO Hydrogen Bond Geometries and NMR Chemical Shifts: From Equilibrium Structures to Geometric H/D Isotope Effects, with Applications for Water, Protonated Water, and Compressed Ice // *Isr. J. Chem.* – 2009. – Vol. 49, № 2. – Pp. 199–216.
30. Larson J.W. Gas-phase bifluoride ion. An ion cyclotron resonance determination of the hydrogen bond energy in fluoride ion (FHF⁻) from gas-phase fluoride transfer equilibrium measurements // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104, № 21. – Pp. 5848–5849.
31. Asfin R.E. The infrared spectra and enthalpies of strongly bound dimers of phosphinic acids in the gas phase. (CH₂Cl)₂POOH and (C₆H₅)₂POOH // *J. Mol. Struct.* – 2002. – Vol. 608, № 2–3. – Pp. 161–168.
32. Larson J.W. Gas-phase bihalide and pseudobihalide ions. An ion cyclotron resonance determination of hydrogen bond energies in XHY⁻ species (X, Y = F, Cl, Br, CN) // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23, № 14. – Pp. 2029–2033.
33. Wenthold P.G. Bond dissociation energies of F₂⁻ and HF₂⁻. A gas-phase experimental and G2 theoretical study // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99, № 7. – Pp. 2002–2005.
34. Stein C. Accurate bond dissociation energies (D₀) for FHF⁻ isotopologues // *Mol. Phys.* – 2013. – Vol. 111, № 16–17. – Pp. 2647–2652.

35. Feyereisen M.W. Hydrogen bond energy of the water dimer // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, № 8. – Pp. 2993–2997.
36. Anithaa V.S. Theoretical investigation on hydrogen bond interaction of diketo/keto-enol form uracil and thymine tautomers with intercalators // *J. Mol. Model.* – 2017. – Vol. 23, № 12. – P. 333.
37. Grabowski S.J. What is Common for Dihydrogen Bond and H... σ Interaction—Theoretical Analysis and Experimental Evidences // *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics.* – 2015. – Vol. 19. – Pp. 159–187.
38. Hori Y. Local structure and hydrogen bond characteristics of imidazole molecules for proton conduction in acid and base proton-conducting composite materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 20, № 15. – Pp. 10311–10318.
39. Kumar M. Quantum chemistry study of proton transport in imidazole chains // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol. 119, № 7. – Pp. 3213–3222.
40. Lippincott E.R. One-dimensional model of the hydrogen bond // *J. Chem. Phys.* – 1955. – Vol. 23, № 6. – Pp. 1099–1106.
41. Schroeder R. Potential function model of hydrogen bonds. II // *J. Phys. Chem.* – 1957. – Vol. 61, № 7. – Pp. 921–928.
42. Tupikina E.Y. Correlations of NHN hydrogen bond energy with geometry and ^1H NMR chemical shift difference of NH protons for aniline complexes // *J. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 150, № 11. – P. 114305.
43. Grabowski S.J. Hydrogen bonding strength – measures based on geometric and topological parameters // *J. Phys. Org. Chem.* – 2004. – Vol. 17, № 1. – Pp. 18–31.
44. Vener M. V. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, № 29. – Pp. 2303–2309.
45. Mata I. Relationships between interaction energy, intermolecular distance and electron density properties in hydrogen bonded complexes under external electric fields // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 507, № 1–3. – Pp. 185–189.

46. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 285, № 3–4. – Pp. 170–173.
47. Tsirelson V. Determination of the electron localization function from electron density // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 351, № 1–2. – Pp. 142–148.
48. Abramov Y.A. On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution // *Acta Crystallogr. A.* – 1997. – Vol. 53, № 3. – Pp. 264–272.
49. Jeffrey G.A. The correlation between hydrogen-bond lengths and proton chemical shifts in crystals // *Acta Crystallogr. B.* – 1986. – Vol. 42, № 4. – Pp. 410–413.
50. Berglund B. Correlations between proton chemical shift tensors, deuterium quadrupole couplings, and bond distances for hydrogen bonds in solids // *J. Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 73, № 5. – Pp. 2037–2043.
51. Sternberg U. The Influence of Short-Range Geometry on the Chemical Shift of Protons in Hydrogen Bonds // *J. Magn. Reson. A.* – 1994. – Vol. 108, № 2. – Pp. 142–150.
52. Harris T.K. NMR studies of strong hydrogen bonds in enzymes and in a model compound // *J. Mol. Struct.* – 2000. – Vol. 552, № 1–3. – Pp. 97–109.
53. Eyman D.P. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Hydrogen Bonding // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88, № 8. – Pp. 1617–1620.
54. Purcell K.F. Linear Enthalpy-Spectral Shift Correlations for 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91, № 15. – Pp. 4019–4027.
55. Baran E. Mean Amplitudes of Vibration for Some Linear Gold(I) Complexes // *Spectrosc. Lett.* – 1975. – Vol. 8, № 2–3. – Pp. 151–155.
56. Tolstoy P.M. Characterization of Fluxional Hydrogen-Bonded Complexes of Acetic Acid and Acetate by NMR: Geometries and Isotope and Solvent Effects // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 17. – Pp. 5621–5634.
57. Shenderovich I.G. Low-temperature NMR studies of the structure and dynamics of a novel series of acid-base complexes of HF with collidine exhibiting scalar

- couplings across hydrogen bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, № 38. – Pp. 11710–11720.
58. Tolstoy P.M. NMR studies of solid state – Solvent and H/D isotope effects on hydrogen bond geometries of 1:1 complexes of collidine with carboxylic acids // *J. Mol. Struct.* – 2004. – Vol. 700, № 1. – Pp. 19–27.
59. Marek R. ^{15}N NMR Spectroscopy in Structural Analysis: An Update (2001–2005) // *Curr. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 11, № 13. – Pp. 1154–1205.
60. Silva A.M.N. Determination of the pKa value of the hydroxyl group in the α -hydroxycarboxylates citrate, malate and lactate by ^{13}C NMR: Implications for metal coordination in biological systems // *BioMetals.* – 2009. – Vol. 22, № 5. – Pp. 771–778.
61. Giba I.S. Sensitivity of ^{31}P NMR chemical shifts to hydrogen bond geometry and molecular conformation for complexes of phosphinic acids with pyridines // *Magn. Reson. Chem.* – 2021. – Vol. 59, № 4. – Pp. 465–477.
62. Koeppe B. Reaction pathways of proton transfer in hydrogen-bonded phenol-carboxylate complexes explored by combined UV-Vis and NMR spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133, № 20. – Pp. 7897–7908.
63. Alkorta I. Do coupling constants and chemical shifts provide evidence for the existence of resonance-assisted hydrogen bonds? // *Mol. Phys.* – 2004. – Vol. 102, № 23–24. – Pp. 2563–2574.
64. Del Bene J.E., Interpreting $^{2\text{h}}\text{J}(\text{F},\text{N})$, $^{1\text{h}}\text{J}(\text{H},\text{N})$ and $^1\text{J}(\text{F},\text{H})$ in the hydrogen-bonded FH-collidine complex // *Magn. Reson. Chem.* – 2002. – Vol. 40, № 12. – Pp. 767–771.
65. Bagno A. Complete prediction of the ^1H NMR spectrum of organic molecules by DFT calculations of chemical shifts and spin-spin coupling constants // *Chem. Eur. J.* – 2001. – Vol. 7, № 8. – Pp. 1652–1661.
66. Benedict H. Nuclear scalar spin-spin couplings and geometries of hydrogen bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 9. – Pp. 1979–1988.
67. Szafran M. A critical review of the isotope effect in IR spectra // *J. Mol. Struct.* – 1994. – Vol. 321, № 1–2. – Pp. 57–77.

68. Ichikawa M. Hydrogen-bond geometry and its isotope effect in crystals with OHO bonds - Revisited // *J. Mol. Struct.* – 2000. – Vol. 552, № 1–3. – Pp. 63–70.
69. Sokolov N.D. Tentative study of strong hydrogen bond dynamics. Part II. Vibrational frequency considerations // *J. Mol. Struct.* –1990. – Vol. 222, № 3–4. – Pp. 365–386.
70. Manikandan K. The occurrence of C–H···O hydrogen bonds in α -helices and helix termini in globular proteins // *Proteins.* – 2004. – Vol. 56, № 4. – Pp. 768–781.
71. Grech E. Isotopic effects in NH···N hydrogen bonds // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 128, № 3. – Pp. 259–263.
72. Dziembowska T. NMR study of proton transfer equilibrium in Schiff bases derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 1-hydroxy-2-acetonaphthone. Deuterium isotope effects on ^{13}C and ^{15}N chemical shifts // *Magn. Reson. Chem.* – 2001. – Vol. 39, № S1. – Pp. S67–S80.
73. Dohnal V. A simple relation between ^1H NMR data and mixing enthalpy for systems with complex formation by hydrogen bonding // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106, № 47. – Pp. 12307–12310.
74. Ishikawa R. Developing model systems for the NMR study of substituent effects on the N–H···N hydrogen bond in duplex DNA // *Magn. Reson. Chem.* – 2001. – Vol. 39. – Pp. S159–S165.
75. Denisov G.S. Stretching Vibrations of Amino Group and Inter/Intramolecular Hydrogen Bond in Anilines // *Croat. Chem. Acta.* – 1992. – Vol. 65, № 1. – Pp. 89–100.
76. Iogansen A. V. Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(\text{XH})$ vibration in infrared spectra // *Spectrochim. Acta A.* – 1999. – Vol. 55, № 7–8. – Pp. 1585–1612.
77. Hippler M. Quantum-chemical study and FTIR jet spectroscopy of $\text{CHCl}_3\text{-NH}_3$ association in the gas phase // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12, № 41. – Pp. 13555–13565.

78. Mikenda W. Stretching frequency versus bond distance correlation of O–D(H)···Y (Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I) hydrogen bonds in solid hydrates // *J. Mol. Struct.* – 1986. – Vol. 147, № 1–2. – Pp. 1–15.
79. Rozenberg M. Variable temperature FTIR spectra of polycrystalline purine nucleobases and estimating strengths of individual hydrogen bonds // *Spectrochim. Acta A.* – 2021. – Vol. 251. – P. 119323.
80. Rozenberg M. An empirical correlation between stretching vibration redshift and hydrogen bond length // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 2, № 12. – Pp. 2699–2702.
81. Osipova E.S. Dihydrogen Bonding and Proton Transfer from MH and OH Acids to Group 10 Metal Hydrides [(^tBuPCP)MH] [^tBuPCP = κ^3 -2,6-(*t*Bu₂PCH₂)₂C₆H₃; M = Ni, Pd] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 2016, № 9. – Pp. 1415–1424.
82. Voronova E.D. Comprehensive Insight into the Hydrogen Bonding of Silanes // *Chem.: Asian J.* – 2018. – Vol. 13, № 20. – Pp. 3084–3089.
83. Novak A. Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data // *Large Molecules.* – 1974. – Pp. 177–216.
84. Badger R.M. Spectroscopic studies of the hydrogen bond. II. The shift of the O–H vibrational frequency in the formation of the hydrogen bond // *J. Chem. Phys.* – 1937. – Vol. 5, № 11. – Pp. 839–851.
85. Tupikina E.Y. New look at the Badger-Bauer rule: Correlations of spectroscopic IR and NMR parameters with hydrogen bond energy and geometry. FHF complexes // *J. Mol. Struct.* – 2018. – Vol. 1164. – Pp. 129–136.
86. Denisov G.S. Correlation relationships between the energy and spectroscopic parameters of complexes with F···HF hydrogen bond // *Doklady Phys. Chem.* – 2017. – Vol. 475, № 1. – Pp. 49–52.
87. Koeppe B. Polar solvent fluctuations drive proton transfer in hydrogen bonded complexes of carboxylic acid with pyridines: NMR, IR and ab initio MD study // *Phys. Chem. Chem.* – 2017. – Vol. 19, № 2. – Pp. 1010–1028.
88. Takei K. Correlation between the hydrogen-bond structures and the C=O stretching frequencies of carboxylic acids as studied by density functional theory calculations:

Theoretical basis for interpretation of infrared bands of carboxylic groups in proteins // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 112, № 21. – Pp. 6725–6731.

89. Vaz P.D. C–H···O hydrogen bonds in liquid cyclohexanone revealed by the ν C=O splitting and the ν C–H blue shift // *J. Raman Spectrosc.* – 2003. – Vol. 34, № 11. – Pp. 863–867.
90. Candelaresi M. Chemical equilibrium probed by two-dimensional IR spectroscopy: Hydrogen bond dynamics of methyl acetate in water // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113, № 46. – Pp. 12783–12790.
91. Tupikina E.Y. Estimations of FH···X hydrogen bond energies from IR intensities: Iogansen's rule revisited // *J. Comput. Chem.* – 2021. – Vol. 42, № 8. – Pp. 564–571.
92. Iogansen A. V. The enhancement and displacement of the IR band of hydrogen chloride as a function of the energy of the hydrogen bond // *J. Appl. Spectrosc.* – 1973. – Vol. 18, № 4. – Pp. 499–503.
93. Iogansen A. V. Intensity of ν (A–H) infrared bands and N–H···B hydrogen bonds // *J. Appl. Spectrosc.* – 1969. – Vol. 11, № 6. – Pp. 1487–1492.
94. Iogansen A. V. The characteristic bands of the stretching vibrations of the nitro group in infrared absorption - II. Correlation of the frequencies and intensities with the structure of the molecules // *J. Appl. Spectrosc.* – 1965. – Vol. 3, № 6. – Pp. 404–411.
95. Becker E.D. Infrared studies of hydrogen bonding in alcohol-base systems // *Spectrochim. Acta.* – 1961. – Vol. 17, № 4. – Pp. 436–447.
96. Nibbering E.T.J. Vibrational dynamics of hydrogen bonds // *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions.* – 2007. – Vol. 87. – Pp. 619–687.
97. Falk M. The frequency of the HOH bending fundamental in solids and liquids // *Spectrochim. Acta A.* – 1984. – Vol. 40, № 1. – Pp. 43–48.
98. Seki T. The bending mode of water: A powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2020. – Vol. 11, № 19. – Pp. 8459–8469.

99. Iliescu S. Polymers containing phosphorus groups and polyethers: From synthesis to application // *Chem. Cent. J.* – 2012. – Vol. 6 – 132.
100. Monge S. Phosphorus-containing polymers: A great opportunity for the biomedical field // *Biomacromolecules.* – 2011. – Vol. 12, № 6. – Pp. 1973–1982.
101. Petreus O. Synthesis and characterization of new polyesters with enhanced phosphorus content // *Eur. Polym. J.* – 2005. – Vol. 41, № 11. – Pp. 2663–2670.
102. Chang Y.L. A novel phosphorus-containing polymer as a highly effective flame retardant // *Macromol. Mater. Eng.* – 2004. – Vol. 289, № 8. – Pp. 703–707.
103. Allcock H.R. Phenylphosphonic acid functionalized poly[aryloxyphosphazenes] // *Macromolecules.* – 2002. – Vol. 35, № 9. – Pp. 3484–3489.
104. Lee Y.J. High-resolution solid-state NMR studies of poly(vinyl phosphonic acid) proton-conducting polymer: Molecular structure and proton dynamics // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – Vol. 111, № 33. – Pp. 9711–9721.
105. Jiangs F. Phase behavior and proton conduction in poly(vinylphosphonic acid)/polyethylene oxide blends // *Macromolecules.* – 2010. – Vol. 43, № 8. – Pp. 3876–3881.
106. Van Leeuwen P.W.N.M. Secondary Phosphine Oxides: Bifunctional Ligands in Catalysis // *ChemCatChem.* – 2020. – Vol. 12, № 16. – Pp. 3982–3994.
107. Cano I. An iridium-SPO complex as bifunctional catalyst for the highly selective hydrogenation of aldehydes // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 8, № 1. – Pp. 221–228.
108. Denmark S.E. Phosphine oxides as stabilizing ligands for the palladium-catalyzed cross-coupling of potassium aryldimethylsilanolates // *Tetrahedron.* – 2007. – Vol. 63, № 26. – Pp. 5730–5738.
109. Shaikh T.M. Secondary phosphine oxides: Versatile ligands in transition metal-catalyzed cross-coupling reactions // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2012. – Vol. 256, № 9–10. – Pp. 771–803.
110. Iyer G. Tracking Single Proteins in Live Cells Using Single-Chain Antibody Fragment-Fluorescent Quantum Dot Affinity Pair // *Methods in Enzymology.* – 2010. – Vol. 475. – Pp. 61–79.

111. Pinaud F. Bioactivation and Cell Targeting of Semiconductor CdSe/ZnS Nanocrystals with Phytochelatin-Related Peptides // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 19. – Pp. 6115–6123.
112. Cuypers R. Hydrogen Bonding in Phosphine Oxide/Phosphate-Phenol Complexes // *ChemPhysChem.* – 2010. – Vol. 11, № 10. – Pp. 2230–2240.
113. Hilliard C.R. Structures and Unexpected Dynamic Properties of Phosphine Oxides Adsorbed on Silica Surfaces // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20, № 52. – Pp. 17292–17295.
114. Tupikina E.Y. P=O Moiety as an Ambidextrous Hydrogen Bond Acceptor // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – Vol. 122, № 3. – Pp. 1711–1720.
115. Shenderovich I.G. Effect of noncovalent interactions on the ^{31}P chemical shift tensor of phosphine oxides, phosphinic, phosphonic, and phosphoric acids, and their complexes with lead(II) // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117, № 50. – Pp. 26689–26702.
116. Alkorta I. Is it possible to use the ^{31}P chemical shifts of phosphines to measure hydrogen bond acidities (HBA)? A comparative study with the use of the ^{15}N chemical shifts of amines for measuring HBA // *J. Phys. Org. Chem.* – 2017. – Vol. 30, № 11. – P. e3690.
117. Giba I.S. Influence of Hydrogen Bonds in 1:1 Complexes of Phosphinic Acids with Substituted Pyridines on ^1H and ^{31}P NMR Chemical Shifts // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – Vol. 123, № 11. – Pp. 2252–2260.
118. Ostras' A.S. Phosphine Oxides as Spectroscopic Halogen Bond Descriptors: IR and NMR Correlations with Interatomic Distances and Complexation Energy // *Molecules.* – 2020. – Vol. 25, № 6. – P. 1406.
119. Mulloyarova V. V. H/D Isotope Effects on ^1H -NMR Chemical Shifts in Cyclic Heterodimers and Heterotrimers of Phosphinic and Phosphoric Acids // *Molecules.* – 2020. – Vol. 25, № 8. – P. 1907.
120. Shenderovich I.G. Electric field effect on ^{31}P NMR magnetic shielding // *J. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 153, № 18. – P. 184501.

121. Begimova G. Effect of Hydrogen Bonding to Water on the ^{31}P Chemical Shift Tensor of Phenyl- and Trialkylphosphine Oxides and α -Amino Phosphonates // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – Vol. 120, № 16. – Pp. 8717–8729.
122. Arp F.F. Hydrogen peroxide adducts of triarylphosphine oxides // *Dalton Trans.* – 2019. – Vol. 48, № 38. – Pp. 14312–14325.
123. Ahn S.H. Di(hydroperoxy)cycloalkanes Stabilized via Hydrogen Bonding by Phosphine Oxides: Safe and Efficient Baeyer-Villiger Oxidants // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6, № 5. – Pp. 6829–6840.
124. Pires E. Study of interactions between Brønsted acids and trimethylphosphine oxide in solution by ^{31}P NMR: Evidence for 2:1 species // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 22, № 42. – Pp. 24351–24358.
125. Kühn O. Phosphorus-31 NMR spectroscopy: A concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist // Springer – 2008. – Pp. 1–131.
126. Latypov S.K. Quantum chemical calculations of ^{31}P NMR chemical shifts: scopes and limitations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17, № 10. – Pp. 6976–6987.
127. Quinn L. Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis // Wiley. – 1994.
128. Zheng A. ^{31}P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts // *Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 117, № 19. – Pp. 12475–12531.
129. Mayer U. The acceptor number – a quantitative empirical parameter for the electrophilic properties of solvents // *Monatsh. Chem.* – 1975. – Vol. 106, № 6. – Pp. 1235–1257.
130. Pahl J. Highly Lewis acidic cationic alkaline earth metal complexes // *Chem. Commun.* – 2018. – Vol. 54, № 63. – Pp. 8685–8688.
131. Beckett M.A. Lewis acidity of tris(pentafluorophenyl) borane: crystal and molecular structure of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{OPEt}_3$ // *Inorg. Chem. Commun.* – 2000. – Vol. 3, № 10. – Pp. 530–533.

132. Beckett M.A. A convenient n.m.r. method for the measurement of Lewis acidity at boron centres: Correlation of reaction rates of Lewis acid initiated epoxide polymerizations with Lewis acidity // *Polymer*. – 1996. – Vol. 37, № 20. – Pp. 4629–4631.
133. McCune J.A. Brønsted acids in ionic liquids: How acidity depends on the liquid structure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16, № 42. – Pp. 23233–23243.
134. Osegovic J.P. Measurement of the Global Acidity of Solid Acids by ^{31}P MAS NMR of Chemisorbed Triethylphosphine Oxide // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol. 104, № 1. – Pp. 147–154.
135. Symons M.C.R. Triethylphosphine oxide as an infrared probe of solvent structure. The significance of acceptor numbers // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1982. – Vol. 78, № 10. – Pp. 3033–3044.
136. Diemoz K. NMR Quantification of Hydrogen-Bond-Activating Effects for Organocatalysts including Boronic Acids // *J. Org. Chem.* – 2019. – Vol. 84, № 3. – Pp. 1126–1138.
137. Jennings J.J. NMR quantification of H-bond donating ability for bioactive functional groups and isosteres // *Eur. J. Med. Chem.* – 2020. – Vol. 207. – P. 112693.
138. Nödling A.R. ^{31}P NMR Spectroscopically Quantified Hydrogen-Bonding Strength of Thioureas and Their Catalytic Activity in Diels–Alder Reactions // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 2014, № 29. – Pp. 6394–6398.
139. Chakalov E.R. The Distance between Minima of Electron Density and Electrostatic Potential as a Measure of Halogen Bond Strength // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, № 15. – P. 4848.
140. Hilliard C.R. Synthesis, purification, and characterization of phosphine oxides and their hydrogen peroxide adducts // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41, № 6. – P. 1742–1754.
141. Cotton F.A. The effect of complex-formation by phosphine oxides on their P–O stretching frequencies // *J. Chem. Soc.* – 1960. – P. 2199–2203.

142. Jensen J.O. Vibrational frequencies and structural determination of trimethylphosphine oxide // *J. Mol. Struct. (theochem)*. – 2005. – Vol. 723, № 1–3. – Pp. 1–8.
143. Reva I. Photoinduced oxidation of triphenylphosphine isolated in a low-temperature oxygen matrix // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 467, № 1–3. – Pp. 97–100.
144. Bel'skii V.E. Study of the association of phosphoryl compounds with proton donors at the $\nu(\text{P}=\text{O})$ frequency in IR spectra // *Zhurnal Obshchei Khimii*. – 1979. – Vol. 49, № 10. – Pp. 2241–2245.
145. Mayer U. IR-spectroscopic investigations on solute-solvent interactions Part 1: Solvation of triethylphosphine oxide in aprotic and CH-acidic solvents // *Monatsh. Chem.* – 1988. – Vol. 119, № 11. – Pp. 1207–1221.
146. Mayer U. IR-spectroscopic investigations on solute-solvent interactions Part 2: Solvation of triethylphosphine oxide in hydroxylic solvents // *Monatsh. Chem.* – 1988. – Vol. 119, № 11. – Pp. 1223–1239.
147. Symons M.C.R. Infrared and NMR studies of probes in binary solvent systems // *Pure Appl. Chem.* – 1986. – Vol. 58, № 8. – Pp. 1121–1132.
148. Bader R.F.W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91, № 5. – Pp. 893–928.
149. Frisch M.J. Gaussian 16, Revision C.01 // Gaussian, Inc. – Wallingford CT. – 2016.
150. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, № 7. – Pp. 5648–5652.
151. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. – 1988. – Vol. 37, № 2. – P. 785–789.
152. Vosko S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* – 1980. – Vol. 58, № 8. – Pp. 1200–1211.
153. Stephens P. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, № 45. – Pp. 11623–11627.

154. Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105, № 8. – Pp. 2999–3093.
155. Multiwfn. URL: <http://sobereva.com/multiwfn>.
156. Lu T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, № 5. – Pp. 580–592.
157. Dennington R. GaussView, Version 6.1 – Semichem, Inc. – 2009.
158. Bankiewicz B. Does electron density in bond critical point reflect the formal charge distribution in H-bridges? The case of charge-assisted hydrogen bonds (CAHBs) // *Comput. Theor. Chem.* – 2011. – Vol. 966, № 1–3. – Pp. 113–119.
159. Bhatta R.S. A brief review of Badger-Bauer rule and its validation from a first-principles approach // *Mod. Phys. Lett. B.* – 2014. – Vol. 28, № 29. – P. 1430014.
160. Golub I.E. Dimerization mechanism of bis(triphenylphosphine)copper(I) tetrahydroborate: Proton transfer via a dihydrogen bond // *Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 51, № 12. – Pp. 6486–6497.
161. Solomonov B.N. Calorimetric determination of hydrogen-bonding enthalpy for neat aliphatic alcohols // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 18, № 11. – Pp. 1132–1137.
162. Limbach H.-H. NMR parameters and geometries of OHN and ODN hydrogen bonds of pyridine-acid complexes // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10, № 20. – Pp. 5195–5204.
163. Reuben J. Intramolecular Hydrogen Bonding as Reflected in the Deuterium Isotope Effects on Carbon-13 Chemical Shifts. Correlation with Hydrogen Bond Energies // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 108, № 8. – Pp. 1735–1738.
164. Detering C. Vicinal H/D isotope effects in NMR spectra of complexes with coupled hydrogen bonds. Phosphoric acids // *Proc. USSR Acad. Sci.* – 2001. – Vol. 379, № 3. – Pp. 353–356.
165. Shenderovich I.G. Nuclear magnetic resonance of hydrogen bonded clusters B between F⁻ and (HF)_n: Experiment and Theory // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 102, № 3. – Pp. 422–428.

166. Giba I.S. Influence of Hydrogen Bonds in 1:1 Complexes of Phosphinic Acids with Substituted Pyridines on ^1H and ^{31}P NMR Chemical Shifts // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – Vol. 123, № 11. – Pp. 2252–2260.
167. Golubev N.S. Study of hydrogen bonds of hypophosphorous acid by ^1H , ^2H , ^{31}P , and ^{15}N NMR spectroscopy under slow exchange conditions // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2006. – Vol. 76, № 6. – Pp. 915–924.
168. Harris R.K. NMR nomenclature: Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC recommendations 2001) // *Concepts Magn. Reson.* – 2002. – Vol. 14, № 5. – Pp. 326–346.
169. Willcott M.R. MestRe Nova // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131, № 36. – P. 13180
170. Abraham R.J., An NMR, IR and theoretical investigation of ^1H chemical shifts and hydrogen bonding in phenols // *Magn. Reson. Chem.* – 2007. – Vol. 45, № 10. – P. 865–877.
171. Boll P.M. Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonds in Nitro- and Nitrosophenols. // *Acta Chem. Scand.* – 1958. – Vol. 12. – Pp. 1777–1781.
172. Asfin R.E. IR Spectra of Hydrogen-Bonded Complexes of Trifluoroacetic Acid with Acetone and Diethyl Ether in the Gas Phase. Interaction between CH and OH Stretching Vibrations // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – Vol. 123, № 15. – Pp. 3285–3292.
173. Blindheim U. Studies of hydrogen bonding–XX. Hydrogen bonding ability of phosphoryl compounds containing N–P and S–P bonds // *Spectrochim. Acta A.* – 1969. – Vol. 25, № 6. – Pp. 1105–1113.
174. Dreyer J. Hydrogen-bonded acetic acid dimers: Anharmonic coupling and linear infrared spectra studied with density-functional theory // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122, № 18. – P. 184306.
175. Rekik N. Explaining the Structure of the OH Stretching Band in the IR Spectra of Strongly Hydrogen-Bonded Dimers of Phosphinic Acid and Their Deuterated Analogs in the Gas Phase: A Computational Study // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116, № 18. – Pp. 4495–4509.

176. Van Hoozen B.L. Origin of the Hadži ABC structure: An ab initio study // *J. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 143, № 18. – P. 184305.
177. Asfin R.E. Particular features of the $\nu(\text{OH})$ absorption band of strongly hydrogen-bonded complexes in the gas phase, low-temperature matrices, and crystalline films at 12–600 K // *Opt. Spectrosc.* – 2005. – Vol. 99, № 1. – Pp. 56–67.
178. Kuopio R. Hexamethylphosphoramide as a Proton Acceptor. Part 2. A Near-infrared Study of Its Heteroassociation with Substituted Phenols. // *Acta Chem. Scand.* – 1977. – Vol. 31. – Pp. 369–374.
179. Kuopio R. Hexamethylphosphoramide as Proton Acceptor. Part 1. A Near-infrared Study of Its Heteroassociation with Ordinary and Halogenated Alcohols. // *Acta Chem. Scand.* – 1976. – Vol. 30. – Pp. 1–7.
180. Rozenberg M. An empirical correlation between stretching vibration redshift and hydrogen bond length // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 2, № 12. – Pp. 2699–2702.

Приложения

Приложение А. Дополнительные рассчитанные параметры для комплексов Me_3PO с донорами протонов 1–70 в апротонной полярной среде и корреляции между некоторыми энергетическими, геометрическими и спектральными параметрами комплексов.

Таблица А1. Дополнительные рассчитанные параметры для комплексов Me_3PO с донорами протонов 1–70 в апротонной полярной среде (хлороформ): электронная плотность ρ в атомных единицах (Бор⁻³), лапласиан электронной плотности $\Delta\rho$ (Бор⁻⁵). Последние два столбца содержат значения pK_a для протонодонорных молекул в воде при 25 °С и ссылки на литературные источники, из которых эти значения были взяты.

№	Донор протона	ρ	$\Delta\rho$	pK_a	Ссылки на pK_a
ОН доноры протона					
1	Вода	0.0360	0.1286	14.00	T. Silverstein and S. Heller, <i>J. Chem. Educ.</i> , 2017 , 94, 690–695.
2	Метанол	0.0365	0.1306	15.5	P. Ballinger and F. Long, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1960 , 82, 795–798.
3	Фторметанол	0.0481	0.1522	–	–
4	Дифторметанол	0.0602	0.1617	–	–
5	Трифторметанол	0.0775	0.1672	–	–
6	Хлорметанол	0.0536	0.1595	–	–
7	Дихлорметанол	0.0694	0.1687	–	–
8	Этанол	0.0353	0.1281	15.84	D. DeTar, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1982 , 104, 7205–7212.
9	2,2,2-Трифторэтанол	0.0459	0.1493	12.4	J. Suh, D. Koh and C. Min, <i>J. Org. Chem.</i> , 1988 , 53, 1147–1153.
10	Муравьиная кислота	0.0629	0.1603	3.76	M. Kim, C. Kim, H. Lee and K. Kim, <i>J. Chem. Soc. Faraday Trans.</i> , 1996 , 92, 4951–4956.
11	Уксусная кислота	0.0579	0.1566	4.75	D. Barrón, S. Butí, M. Ruiz and J. Barbosa, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 1999 , 1, 295–298.
12	Хлоруксусная кислота	0.0687	0.1633	2.84	B. Chawla and S. Mehta, <i>J. Phys. Chem.</i> , 1984 , 88, 2650–2655.
13	Дихлоруксусная кислота	0.0759	0.1631	1.48	B. Chawla and S. Mehta, <i>J. Phys. Chem.</i> , 1984 , 88, 2650–2655.
14	Трихлоруксусная кислота	0.0830	0.1601	–	–
15	Трифторуксусная кислота	0.0856	0.1579	0.23	Z. Pawelka and M. Haulait-Pirson, <i>J. Phys. Chem.</i> , 1981 , 85, 1052–1057.
16	Бензойная кислота	0.0602	0.1583	4.20	N. McHedlov-Petrossyan and R. Mayorga, <i>J. Chem. Soc. Faraday Trans.</i> , 1992 , 88, 3025–3032.
17	Пентафторбензойная кислота	0.0734	0.1635	1.48	N. McHedlov-Petrossyan and R. Mayorga, <i>J. Chem. Soc. Faraday Trans.</i> , 1992 , 88, 3025–3032.
18	Метансульфоновая кислота	0.0852	0.1555	–1.92	J. Guthrie, <i>Can. J. Chem.</i> , 1978 , 56, 2342–2354.
19	Бензолсульфоновая кислота	0.0896	0.1513	–2.7	J. Guthrie, <i>Can. J. Chem.</i> , 1978 , 56, 2342–2354.
20	п-Толуолсульфокислота	0.0911	0.1484	–	–
21	Фенилфосфоновая кислота	0.0672	0.1616	1.83	H. Jaffé, L. Freedman and G. Doak, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1953 , 75, 2209–2211.
22	Фенол	0.0459	0.1483	9.99	G. Bouchard, P. Carrupt, B. Testa, V. Gobry and H. Girault, <i>Chem. Eur. J.</i> , 2002 , 8, 3478–3484.
23	2-нитрофенол	0.0560	0.1599	7.23	W. Mock and L. Morsch, <i>Tetrahedron</i> , 2001 , 57, 2957–2964.
24	3-нитрофенол	0.0515	0.1588	8.38	J. Llor, <i>J. Solution Chem.</i> , 1999 , 28, 1–20.
25	4-нитрофенол	0.0550	0.1612	7.15	W. Mock and L. Morsch, <i>Tetrahedron</i> , 2001 , 57, 2957–2964.
NH доноры протона					
26	Аммиак	0.0195	0.0731	–	–
27	Диметиламин	0.0202	0.0768	–	–
28	Азиридин	0.0229	0.0861	8.04	S. Searles, M. Tamres, F. Block and L. Quarterman, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1956 , 78, 4917–4920.
29	Азетидин	0.0199	0.0740	11.29	S. Searles, M. Tamres, F. Block and L. Quarterman, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1956 , 78, 4917–4920.

30	Пирролидин	0.0196	0.0719	11.27	S. Searles, M. Tamres, F. Block and L. Quarterman, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1956 , 78, 4917–4920.
31	Пиперидин	0.0196	0.0734	11.22	S. Searles, M. Tamres, F. Block and L. Quarterman, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1956 , 78, 4917–4920.
32	Пиперазин	0.0194	0.0723	9.82	C. Bernasconi, J. Moreira, L. Huang and K. Kittredge, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1999 , 121, 1674–1680.
33	2-Пирролидон	0.0312	0.1095	–	–
34	Пиррол	0.0326	0.1232	16.50	A. Gervasini and A. Auroux, <i>J. Phys. Chem.</i> , 1993 , 97, 2628–2639.
35	Имидазол	0.0366	0.1349	7.18	B. Barszcz, M. Gabryszewski, J. Kulig and B. Lenarcik, <i>J. Chem. Soc. Dalton Trans.</i> , 1986 , 2025–2028.
36	Пиразол	0.0377	0.1315	2.66	B. Barszcz, M. Gabryszewski, J. Kulig and B. Lenarcik, <i>J. Chem. Soc. Dalton Trans.</i> , 1986 , 2025–2028.
37	1,4-Дигидропиразин	0.0277	0.1080	–	–
NH⁺ доноры протона					
38	Аммоний	0.0727	0.1577	9.20	Y. Yan, E. Zeitler, J. Gu, Y. Hu and A. Bocarsly, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2013 , 135, 14020–14023.
39	Диметиламмоний	0.0595	0.1649	–	–
40	Триметиламмоний	0.0575	0.1659	–	–
41	Имидазолий	0.0629	0.1621	7.09	S. Datta and A. Grzybowski, <i>J. Chem. Soc. B Phys. Org.</i> , 1966 , 136–140.
42	Пиридиний	0.0650	0.1668	5.31	A. Isao, U. Kikujiro and K. Hirono, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 1982 , 55, 713–716.
43	2-Пиколиний	0.0589	0.1651	–	–
44	3-Пиколиний	0.0630	0.1669	–	–
45	4-Пиколиний	0.0621	0.1653	–	–
46	3,5-Лутидиний	0.0621	0.1659	–	–
47	2,6-Лутидиний	0.0540	0.1603	–	–
48	2,4,6-Коллидиний	0.0528	0.1604	–	–
49	2-(Диметиламино)пиридиний	0.0465	0.1510	–	–
50	3-(Диметиламино)пиридиний	0.0594	0.1642	–	–
51	4-(Диметиламино)пиридиний	0.0532	0.1580	9.73	C. Heo and J. Bunting, <i>J. Org. Chem.</i> , 1992 , 57, 3570–3578.
52	3,5-(Диметиламино)пиридиний	0.0560	0.1620	–	–
53	3,4,5-(Триметокси)пиридиний	0.0576	0.1677	–	–
54	3,4,5-Трифторпиридиний	0.0839	0.1653	–	–
55	3,4,5-Трихлорпиридиний	0.0805	0.1675	–	–
56	3,5-Диаминопиридиний	0.0598	0.1641	–	–
СН доноры протона					
57	Трифторэтилен	0.0202	0.0803	–	–
58	Трихлорэтилен	0.0208	0.0814	–	–
59	Ацетилен	0.0214	0.0862	–	–
60	Фторацетилен	0.0217	0.0896	–	–
61	Цианистый водород	0.0344	0.1301	9.22	K. Ang, <i>J. Chem. Soc.</i> , 1959 , 3822–3825.
62	Тринитрометан	0.0440	0.1469	–	–
63	1,1-Динитроэтан	0.0271	0.1034	5.20	J. Belew and L. Hepler, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1956 , 78, 4005–4007.
64	2-Нитропропан	0.0145	0.0473	7.57	H. Gilbert, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1980 , 102, 7059–7065.
65	Трихлорметан	0.0269	0.1046	15.50	K. Klabunde and D. Burton, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1972 , 94, 5985–5990.
66	Дихлорметан	0.0210	0.0797	–	–
67	Хлорметан	0.0145	0.0517	–	–
68	Метан	0.0047	0.0154	–	–
69	Трифторметан	0.0233	0.0942	–	–
70	Трибромметан	0.0262	0.1015	13.70	K. Klabunde and D. Burton, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1972 , 94, 5985–5990.

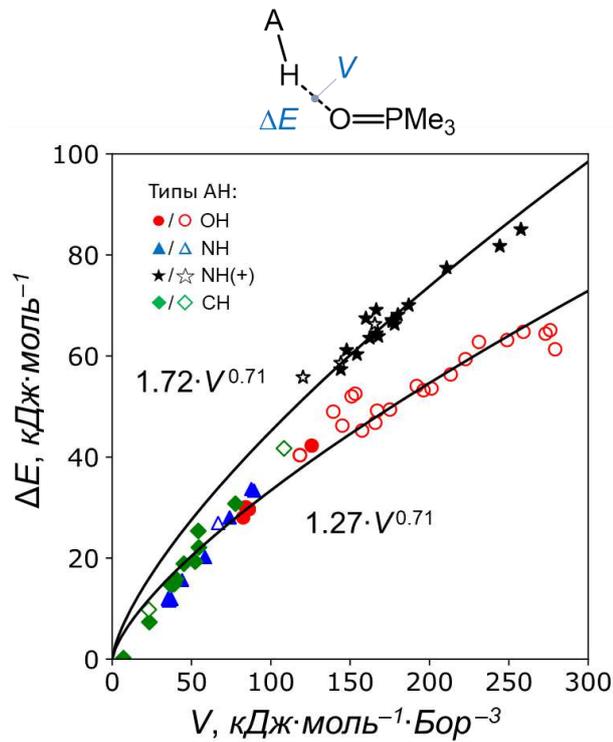


Рисунок А1. Корреляция между ΔE и локальной плотностью потенциальной энергии электронов V . Сплошные линии соответствуют результату аппроксимации точек по методу наименьших квадратов функциями $\Delta E = k \cdot V^{0.71}$. Коэффициент k различен для комплексов с катионными и нейтральными молекулами НА. Показатель степени, равный 0.71, был зафиксирован ввиду сильной корреляции $G(V)$, показанной на Рисунке 2.11, и линейной корреляции $\Delta E(G)$, показанной на Рисунке 2.10.

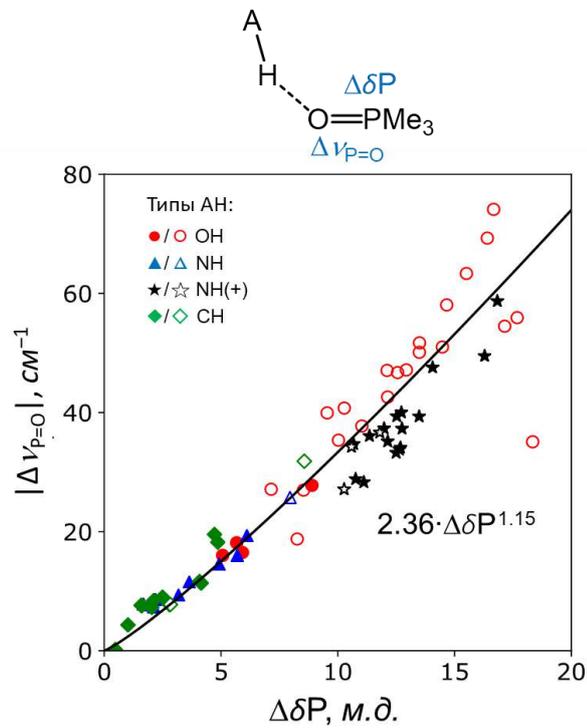


Рисунок А2. Зависимость $|\Delta\nu_{P=O}|$ от $\Delta\delta P$. Сплошная линия соответствует корреляционной функции, полученной в результате аппроксимации корреляций $G(|\Delta\nu_{P=O}|)$ (см. Рисунок 2.12б) и $G(\Delta\delta P)$ (см. Рисунок 2.14б).

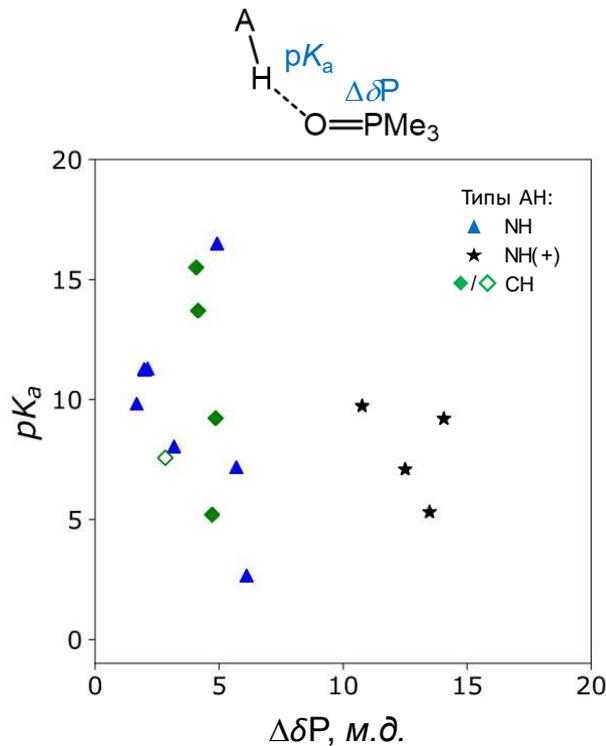


Рисунок А3. Корреляции между $\Delta\delta P$ и pK_a для доноров протона NH, NH⁺ и CH. Значения pK_a взяты из литературных источников (см. Приложение А, Таблица А1).

Таблица А2. Дополнительные энергетические и геометрические параметры, рассчитанные для комплексов Me_3PO с двумя донорами протонов **1–70** в хлороформе (PCM, $\epsilon = 4.7$): локальные плотности кинетической G^a и потенциальной V^a энергии электронов, в кДж·моль⁻¹·Бор⁻³ (рассчитаны в КТС); координаты водородной связи $q_1^a = 0.5 \cdot (r_1^a - r_2^a)$ и $q_2^a = r_1^a + r_2^a$, в Å; межатомное расстояние r_1^a , в Å; углы водородной связи α (P=O...H), β (O...H-A), в градусах, двугранный угол γ , в градусах (определен как показано на Рисунке 2.20).

№.	Донор протона	G^a	V^a	r_1^a	q_1^a	q_2^a	α	β	γ
ОН доноры протона									
1	Вода	79.7	78.4	0.980	-0.405	2.770	128.1	179.7	175.3
2	Метанол	79.7	78.4	0.978	-0.408	2.771	128.7	179.1	179.3
3	Фторметанол	101.9	109.7	0.988	-0.353	2.682	128.6	177.2	178.5
4	Дифторметанол	114.6	130.8	1.002	-0.318	2.640	128.1	175.5	176.1
5	Трифторметанол	132.8	161.4	1.011	-0.283	2.587	128.0	176.8	175.4
6	Хлорметанол	108.3	119.8	0.992	-0.339	2.661	127.3	177.2	171.1
7	Дихлорметанол	119.4	138.7	1.004	-0.308	2.624	129.7	171.8	177.0
8	Этанол	75.7	73.7	0.978	-0.417	2.790	126.5	176.5	179.6
9	2,2,2-Трифторэтанол	96.4	101.6	0.984	-0.367	2.702	129.0	175.9	161.7
10	Муравьиная кислота	116.7	135.0	1.007	-0.311	2.636	126.3	173.8	150.5
11	Уксусная кислота	110.9	126.1	1.002	-0.324	2.654	124.5	173.8	144.1
12	Хлоруксусная кислота	122.9	145.7	1.010	-0.299	2.617	125.1	174.6	150.3
13	Дихлоруксусная кислота	131.4	160.1	1.015	-0.283	2.594	126.0	174.4	149.2
14	Трихлоруксусная кислота	137.1	170.3	1.018	-0.271	2.579	126.1	174.7	152.4
15	Трифторуксусная кислота	139.6	174.6	1.020	-0.266	2.573	126.9	174.7	159.2
16	Бензойная кислота	113.7	130.6	1.003	-0.319	2.644	124.4	173.6	143.7
17	Пентафторбензойная кислота	127.7	154.0	1.013	-0.289	2.604	125.5	174.8	152.8
18	Метансульфоновая кислота	144.8	184.1	1.023	-0.258	2.561	126.8	174.1	162.6
19	Бензолсульфоновая кислота	140.3	176.4	1.021	-0.265	2.572	125.9	174.3	162.5
20	p-Толуолсульфонокислота	139.0	173.8	1.020	-0.268	2.575	125.5	174.8	163.8
21	Фенилфосфонокислота	123.5	146.6	1.006	-0.301	2.614	125.2	178.5	144.9
22	Фенол	92.7	97.6	0.986	-0.372	2.717	123.7	172.9	179.4
23	2-нитрофенол	110.0	123.4	0.994	-0.334	2.655	125.5	174.2	176.3
24	3-нитрофенол	100.4	109.1	0.990	-0.354	2.687	125.3	175.9	150.9
25	4-нитрофенол	106.3	117.9	0.993	-0.341	2.667	125.8	175.6	179.7
NH доноры протона									
26	Аммиак	40.8	35.1	1.022	-0.520	3.084	126.9	176.1	152.1
27	Диметиламин	40.9	35.5	1.020	-0.523	3.086	126.9	177.6	173.8
28	Азиридин	46.8	41.5	1.023	-0.495	3.035	124.0	177.4	175.0
29	Азетидин	40.4	35.1	1.020	-0.526	3.091	125.3	178.9	173.0
30	Пирролидин	35.3	30.5	1.021	-0.552	3.146	122.7	171.9	156.9
31	Пиперидин	40.3	34.8	1.019	-0.525	3.089	129.4	178.7	179.3
32	Пиперазин	36.7	31.8	1.021	-0.544	3.130	123.8	170.7	158.0
33	2-Пирролидон	66.4	63.3	1.026	-0.420	2.893	123.6	179.5	149.2
34	Пиррол	68.3	64.7	1.023	-0.415	2.877	129.7	178.5	178.1
35	Имидазол	75.7	74.1	1.027	-0.392	2.838	130.9	179.3	178.7
36	Пиразол	81.2	81.4	1.029	-0.378	2.814	129.7	179.1	170.8
37	1,4-Дигидропиперазин	58.3	53.1	1.020	-0.451	2.942	128.8	176.3	176.9
NH⁺ доноры протона									
38	Аммоний	113.7	134.0	1.066	-0.286	2.704	127.5	177.0	179.3
39	Диметиламмоний	91.4	98.6	1.051	-0.341	2.786	126.5	178.9	177.1
40	Триметиламмоний	76.1	78.1	1.047	-0.379	2.853	123.8	177.9	179.3
41	Имидазолий	107.3	122.0	1.049	-0.308	2.715	127.0	176.8	174.5
42	Пиридилий	112.7	130.7	1.053	-0.299	2.704	125.4	176.0	173.5
43	2-Пиколилий	112.1	129.1	1.051	-0.303	2.708	124.8	174.3	179.0

44	3-Пиколиний	110.6	127.3	1.052	-0.303	2.711	125.1	177.9	174.4
45	4-Пиколиний	105.3	118.8	1.049	-0.314	2.727	126.7	176.5	174.8
46	3,5-Лутидиний	109.7	125.7	1.051	-0.306	2.714	124.1	176.6	176.8
47	2,6-Лутидиний	85.3	90.3	1.044	-0.358	2.804	122.6	177.7	178.9
48	2,4,6-Коллидиний	84.7	89.1	1.043	-0.360	2.806	124.9	176.4	179.2
49	2-(Диметиламино)пиридиний	69.2	68.0	1.035	-0.406	2.882	126.0	158.8	178.4
50	3-(Диметиламино)пиридиний	105.6	118.8	1.048	-0.315	2.727	126.3	178.8	178.8
51	4-(Диметиламино)пиридиний	97.9	106.2	1.041	-0.335	2.751	128.1	176.2	173.6
52	3,5-(Диметиламино)пиридиний	101.2	111.6	1.045	-0.326	2.741	128.8	177.5	176.4
53	3,4,5-(Триметокси)пиридиний	100.9	111.7	1.045	-0.325	2.740	126.4	178.5	175.5
54	3,4,5-Трифторпиридиний	130.2	162.1	1.068	-0.259	2.655	122.7	177.9	169.5
55	3,4,5-Трихлорпиридиний	123.9	150.8	1.063	-0.272	2.671	124.6	178.4	176.2
56	3,5-Диаминопиридиний	107.9	122.6	1.049	-0.311	2.720	123.6	179.3	166.6
СН доноры протона									
57	Трифторэтилен	40.0	33.4	1.085	-0.493	3.156	134.2	174.3	177.5
58	Трихлорэтилен	42.0	35.3	1.087	-0.482	3.139	135.5	175.0	172.9
59	Ацетилен	43.1	35.5	1.077	-0.476	3.106	133.0	179.6	179.2
60	Фторацетилен	44.9	37.3	1.076	-0.468	3.087	133.1	179.7	178.9
61	Цианистый водород	68.4	64.1	1.092	-0.377	2.938	131.2	179.9	178.7
62	Тринитрометан	75.5	73.9	1.108	-0.357	2.930	132.1	176.2	166.9
63	1,1-Динитроэтан	48.1	42.4	1.097	-0.456	3.106	127.7	168.3	168.7
64	2-Нитропропан	24.3	20.9	1.090	-0.602	3.384	120.8	168.6	141.9
65	Трихлорметан	52.4	46.9	1.090	-0.443	3.066	129.0	175.3	177.4
66	Дихлорметан	41.8	35.9	1.088	-0.488	3.153	130.5	175.8	179.7
67	Хлорметан	26.0	22.2	1.088	-0.586	3.348	125.1	172.0	133.0
68	Метан	6.2	4.9	1.091	-0.935	4.053	128.4	175.5	178.2
69	Триформетан	47.0	40.8	1.092	-0.464	3.112	133.8	176.0	178.0
70	Трибромметан	49.1	43.4	1.090	-0.454	3.087	129.9	177.8	179.9

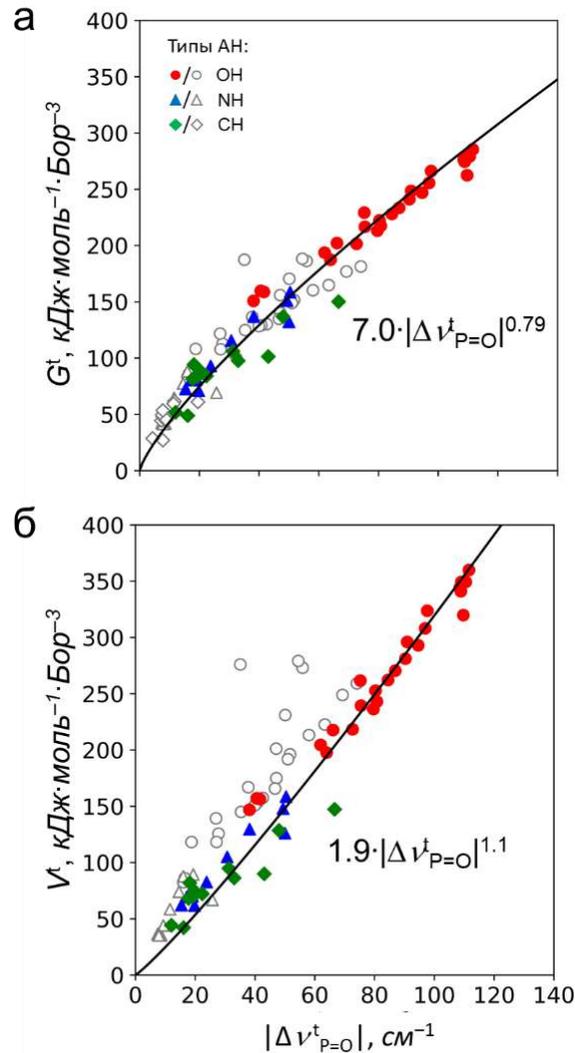
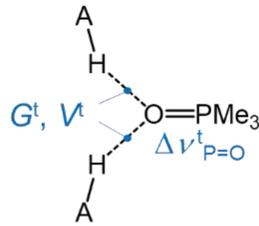


Рисунок А4. Корреляции между $|\Delta \nu_{P=O}^{\ddagger}|$ и суммарными локальными плотностями (а) кинетической $G^{\ddagger} = G + G^a$ и (б) потенциальной энергии электронов $V^{\ddagger} = V + V^a$. Поскольку корреляция $\Delta E^a(G^a)$ линейна (Рисунок 2.21а), а корреляция $\Delta E^{\ddagger}(\Delta \nu_{P=O}^{\ddagger})$ является степенной функцией (Рисунок 2.23а), то $G^{\ddagger}(|\Delta \nu_{P=O}^{\ddagger}|)$ и $V^{\ddagger}(|\Delta \nu_{P=O}^{\ddagger}|)$ также описываются степенными функциями. Сплошные кривые соответствуют функциям, полученным в результате аппроксимации данных для комплексов 1:1 (выколотые серые символы) и комплексов 1:2 (закрашенные красные, синие и зеленые символы) при фиксированном значении показателя равным 0.79 для $G^{\ddagger}(|\Delta \nu_{P=O}^{\ddagger}|)$ или 1.1 для $V^{\ddagger}(|\Delta \nu_{P=O}^{\ddagger}|)$.

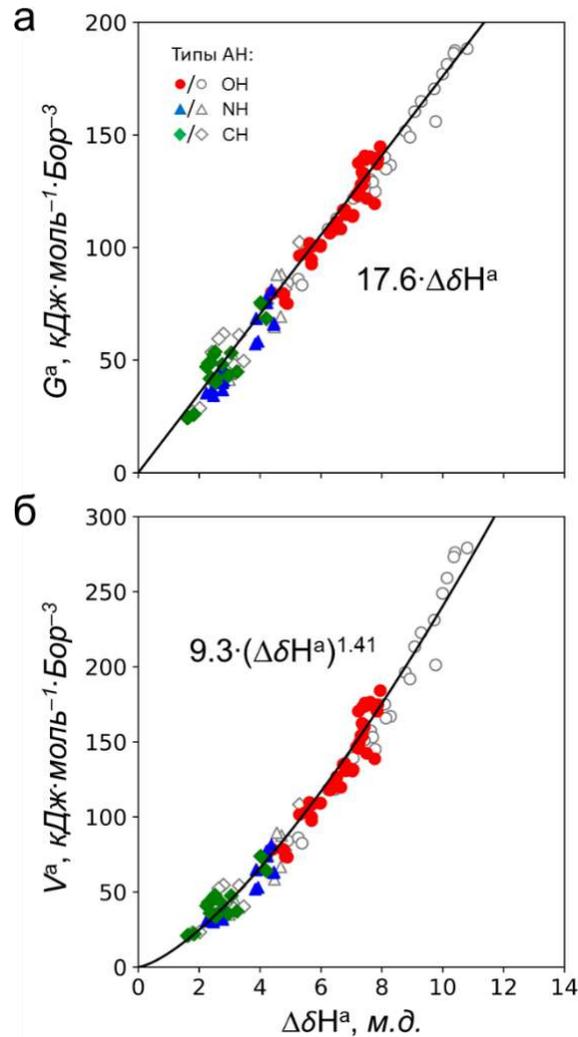
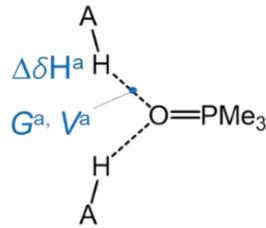


Рисунок А5. Корреляции между $\Delta\delta H^a$ и локальными плотностями (а) кинетической G^a , (б) потенциальной V^a энергии электронов. Поскольку корреляции $\Delta E^a(G^a)$ и $\Delta E^a(\Delta\delta H^a)$ линейны (Рисунок 2.21а, Рисунок 2.23б), а корреляция $G^a(V^a)$ описывается степенной функцией (Рисунок 2.21б), то $G^a(\Delta\delta H^a)$ должна быть линейной, а $V^a(\Delta\delta H^a)$ должна описываться степенной функцией. Сплошные кривые соответствуют корреляционным функциям, полученным аппроксимацией данных для комплексов 1:1 (выколотые серые символы) и 1:2 (закрашенные красные, синие и зеленые символы), значение показателя равно 1.41 было зафиксировано при аппроксимации данных для $V^a(\Delta\delta H^a)$.

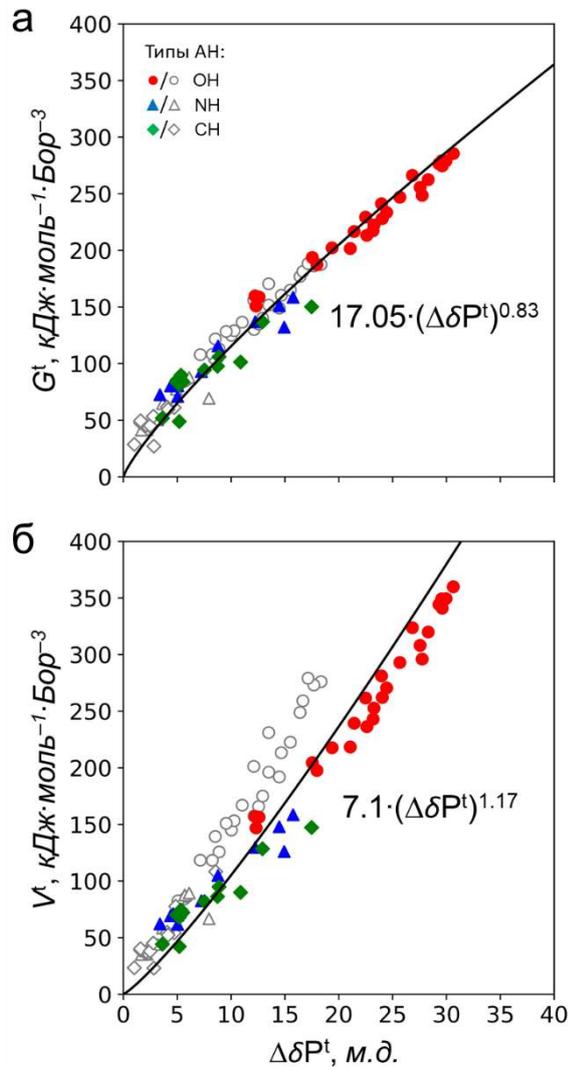
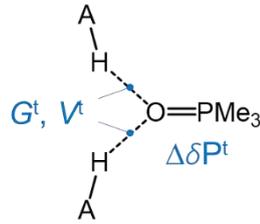


Рисунок А6. Корреляции между $\Delta\delta P^t$ и полными локальными плотностями (а) кинетической G^t и (б) потенциальной V^t энергии электронов. Сплошные кривые соответствуют корреляционным функциям, подобранным при аппроксимации данных для комплексов 1:1 (выколотые серые символы) и 1:2 (закрашенные красные, синие и зеленые символы), значение показателя было зафиксировано равным 0.83 для $G^t(\Delta\delta P^t)$ и 1.17 для $V^t(\Delta\delta P^t)$, поскольку корреляция $\Delta E^a(G^a)$ является линейной (Рисунок 2.21а), а корреляции $G^a(V^a)$ и $\Delta E^t(\Delta\delta P^t)$ являются степенными (Рисунок 2.21б и Рисунок 2.23в).

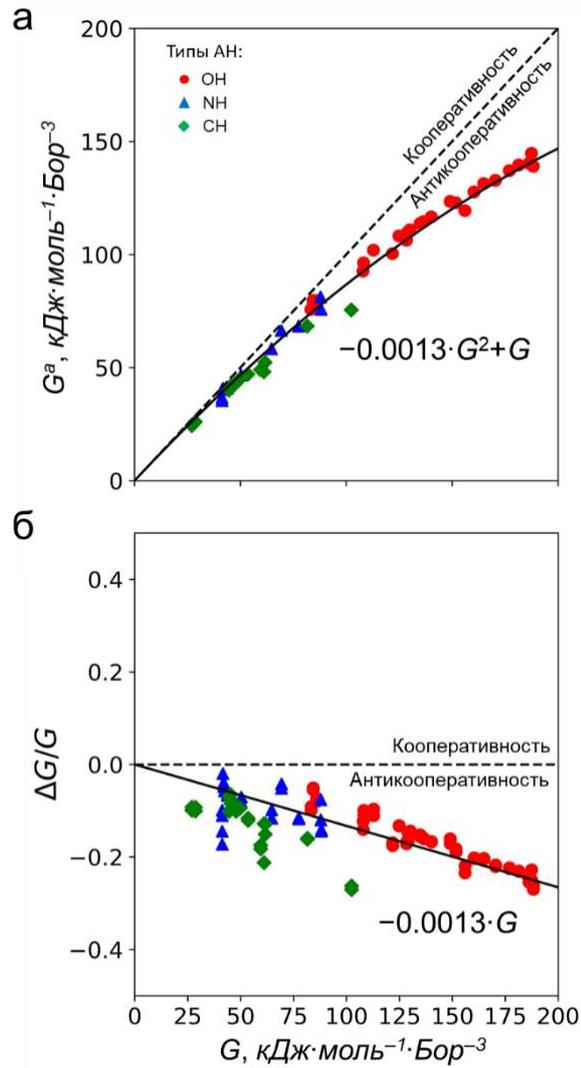


Рисунок А7. (а) Корреляция между G^a и G . (б) Корреляция между G и относительной кооперативностью водородных связей на локальной плотности кинетической энергии электронов $\Delta G/G$ ($\Delta G = G^a - G$). Сплошные кривые соответствуют корреляционным уравнениям, показанным рядом с этими кривыми. Корреляция $\Delta G/G(G)$ кажется близкой к линейной с коэффициентом $-0.0013 \text{ кДж}\cdot\text{моль}\cdot\text{Бор}^3$. Корреляционная функция для $G^a(G)$ получена из аппроксимационной функции для корреляции между $\Delta G/G$ и G . Пунктирные линии являются границей между областями с кооперативными и антикооперативными эффектами.

Таблица А3. Уравнения аппроксимации в явном виде для некоторых корреляций, обсуждаемых в тексте: $\Delta\Delta\nu_{P=0}(\Delta E)$, $\Delta\Delta\delta H(\Delta E)$, $\Delta\Delta\delta P(\Delta E)$, $r_2^a(r_2)$, $\Delta r_2/r_2(r_2)$, $\Delta\Delta\nu_{P=0}(r_2)$, $\Delta\Delta\delta H(r_2)$, $\Delta\Delta\delta P(r_2)$.

Корреляция	Рисунок	Уравнение аппроксимации
$\Delta\Delta\nu_{P=0}(\Delta E)$	Рисунок 2.25а	$ \Delta\Delta\nu_{P=0} = 0.284 \cdot (2 \cdot \Delta E - 0.0039 \cdot \Delta E^2)^{1.266} - 0.284 \cdot \Delta E^{1.266}$
$\Delta\Delta\delta H(\Delta E)$	Рисунок 2.25б	$\Delta\Delta\delta H = -0.00065 \cdot \Delta E^2$
$\Delta\Delta\delta P(\Delta E)$	Рисунок 2.25в	$\Delta\Delta\delta P = 0.152 \cdot (2 \cdot \Delta E - 0.0039 \cdot \Delta E^2)^{1.205} - 0.152 \cdot \Delta E^{1.205}$
$r_2^a(r_2)$	Рисунок 2.29а	$r_2^a = 0.96 - 0.426 \cdot \ln \left(-0.769 \cdot \exp \left(-2 \cdot \frac{r_2 - 0.96}{0.426} \right) + \exp \left(-\frac{r_2 - 0.96}{0.426} \right) \right)$
$\Delta r_2/r_2(r_2)$	Рисунок 2.29б	$\Delta r_2/r_2 = r_2^{-1} \cdot \left(0.96 - 0.426 \cdot \ln \left(-0.769 \cdot \exp \left(-2 \cdot \frac{r_2 - 0.96}{0.426} \right) + \exp \left(-\frac{r_2 - 0.96}{0.426} \right) \right) - r_2 \right)$
$\Delta\Delta\nu_{P=0}(r_2)$	Рисунок А9а	$ \Delta\Delta\nu_{P=0}(r_2) = 761 \cdot \exp \left(-\frac{r_2^a(r_2) - 0.96}{0.307} \right) - 284 \cdot \exp \left(-\frac{r_2 - 0.96}{0.307} \right)$
$\Delta\Delta\delta H(r_2)$	Рисунок А9б	$\Delta\Delta\delta H(r_2) = 32.85 \cdot \exp \left(-\frac{r_2^a(r_2) - 0.96}{0.426} \right) - 32.85 \cdot \exp \left(-\frac{r_2 - 0.96}{0.426} \right)$
$\Delta\Delta\delta P(r_2)$	Рисунок А9в	$\Delta\Delta\delta P(r_2) = 188.3 \cdot \exp \left(-\frac{r_2^a(r_2) - 0.96}{0.322} \right) - 73.8 \cdot \exp \left(-\frac{r_2 - 0.96}{0.322} \right)$

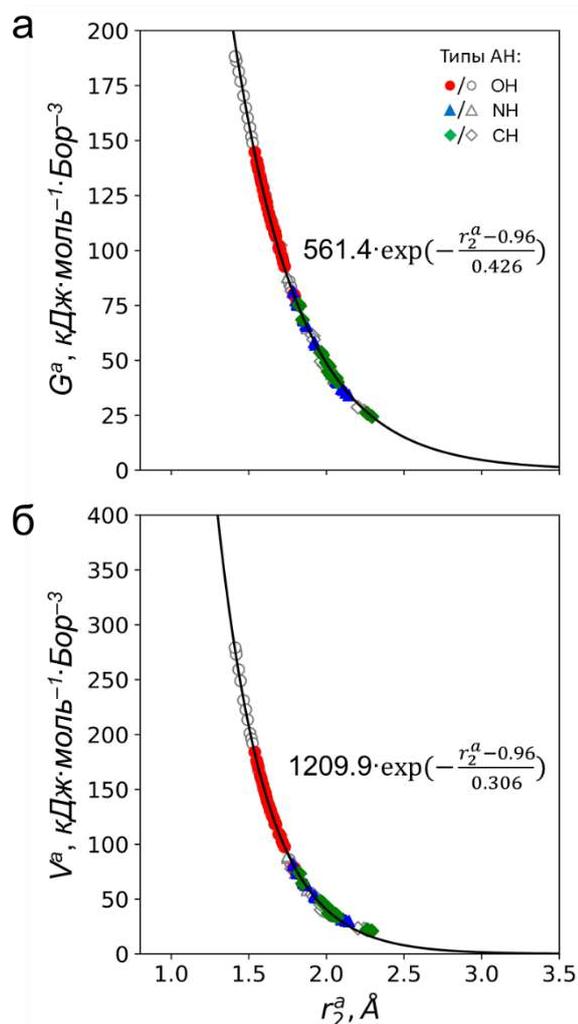
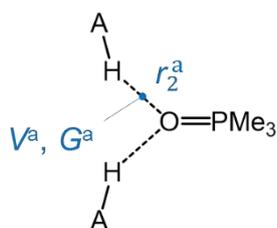


Рисунок А8. Корреляции между длиной водородной связи r_2^a и (а) G^a , (б) V^a для набора изученных комплексов Me_3PO с донорами протонов **1–70**. Выколотые серые символы соответствуют комплексам 1:1; окрашенные красные, синие и зеленые символы соответствуют комплексам 1:2 с водородными связями $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HO}$, $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}$ ($\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HN}^+$) и $\text{Me}_3\text{PO}\cdots\text{HC}$. Сплошные линии соответствуют корреляционным функциям вида $g \cdot \exp(-(r_2^a - r_2)/h)$, где коэффициенты g и h были получены для $G^a(r_2^a)$ и $V^a(r_2^a)$ методом наименьших квадратов.

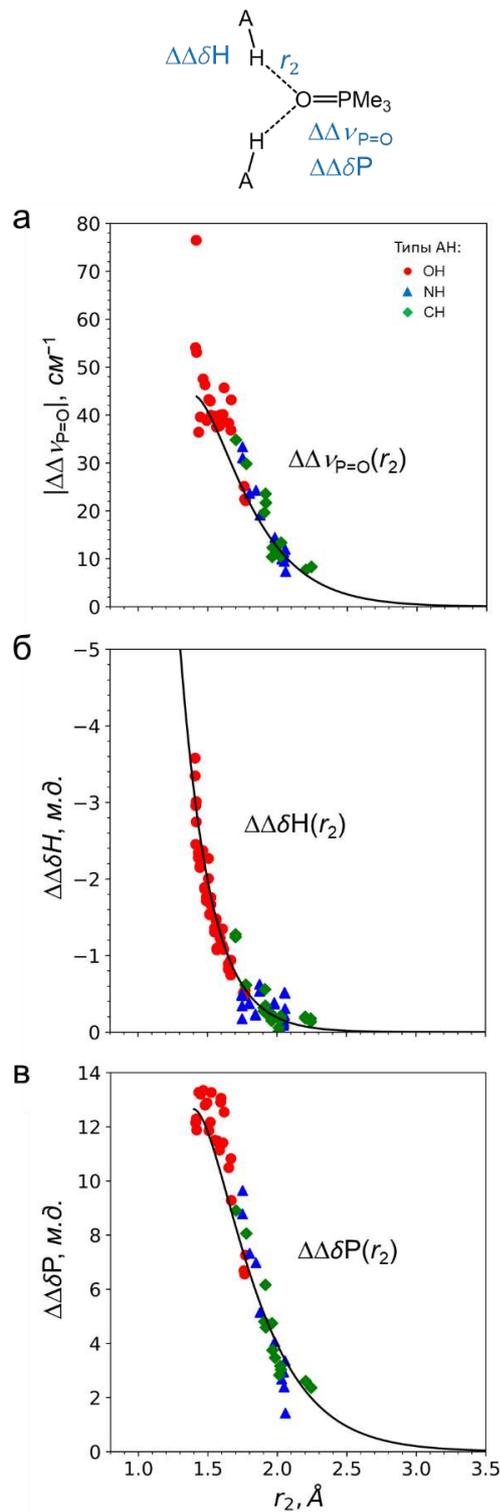


Рисунок А9. Корреляции между r_2 и различными параметрами, описывающими кооперативность на спектральных параметрах: (а) $\Delta\Delta\nu_{\text{P=O}} = \Delta\nu_{\text{P=O}}^t - \Delta\nu_{\text{P=O}}$, (б) $\Delta\Delta\delta\text{H} = \Delta\delta\text{H}^a - \Delta\delta\text{H}$ и (в) $\Delta\Delta\delta\text{P} = \Delta\delta\text{P}^t - \Delta\delta\text{P}$. Сплошные кривые соответствуют корреляционным функциям $|\Delta\Delta\nu_{\text{P=O}}|(r_2)$, $\Delta\Delta\delta\text{H}(r_2)$ и $\Delta\Delta\delta\text{P}(r_2)$, уравнения которых даны в явном виде в Приложении А, Таблица А3 (получены из корреляций, показанных на Рисунках 2.28–2.29).

Приложение В. Спектры ^1H и ^{31}P ЯМР свободного Pn_3PO в смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$

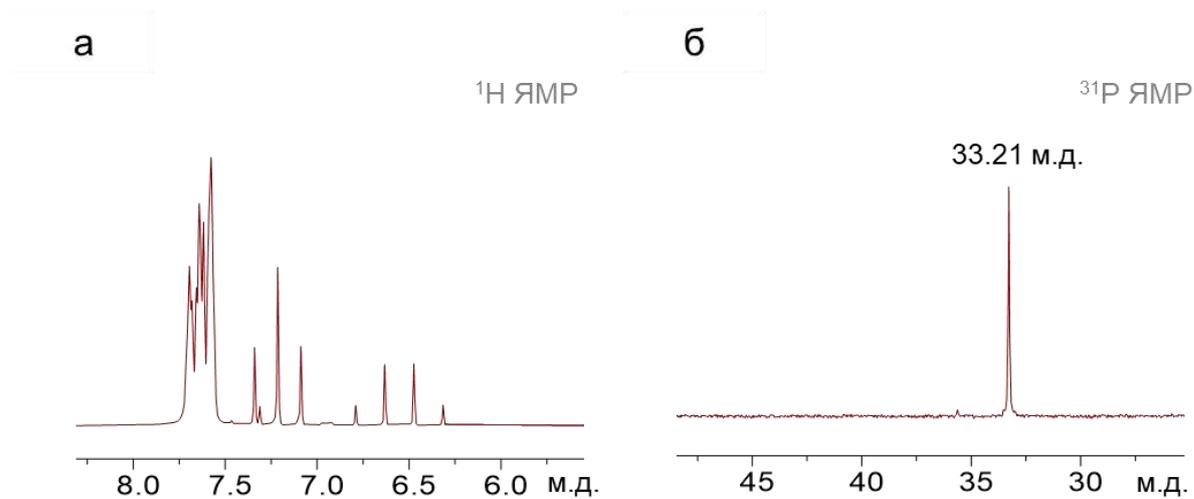


Рисунок В1. Спектры (а) ^1H ЯМР и (б) ^{31}P ЯМР свободного Pn_3PO в смеси сжиженных дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при 100 К.

Приложение С. ИК спектры индивидуальных соединений и их комплексов в растворе CCl_4

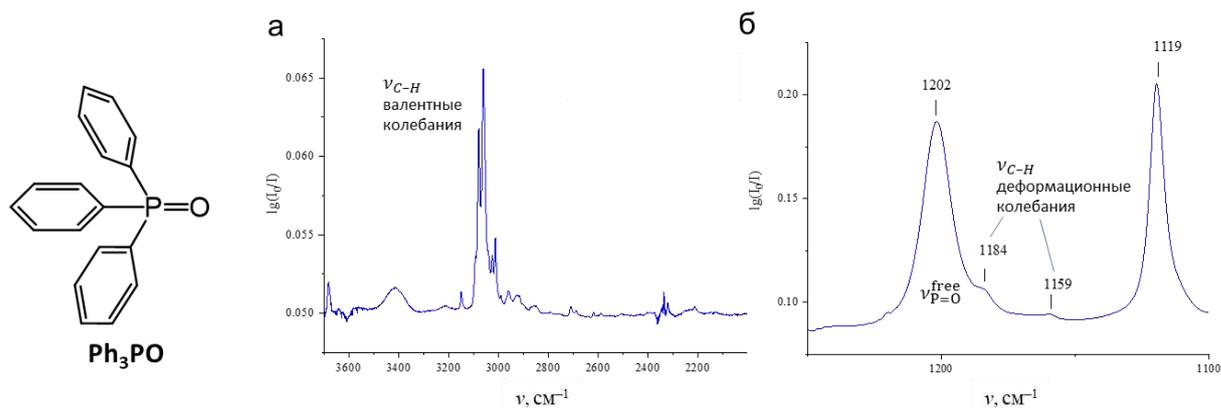


Рисунок С1. ИК спектр раствора трифенилфосфиноксида (Ph_3PO) в CCl_4 (~ 3.9 ммоль·л $^{-1}$) при комнатной температуре. Показаны области спектра, содержащие (а) полосы валентных колебаний групп О–Н ($2000\text{--}3700$ см $^{-1}$) и (б) полосы валентных колебаний групп Р=О ($1100\text{--}1250$ см $^{-1}$) индивидуальных соединений и их комплексов. Полоса валентных колебаний групп Р=О для свободного Ph_3PO , $\nu_{\text{P}=\text{O}}^{\text{free}}$, расположена на 1202 см $^{-1}$.

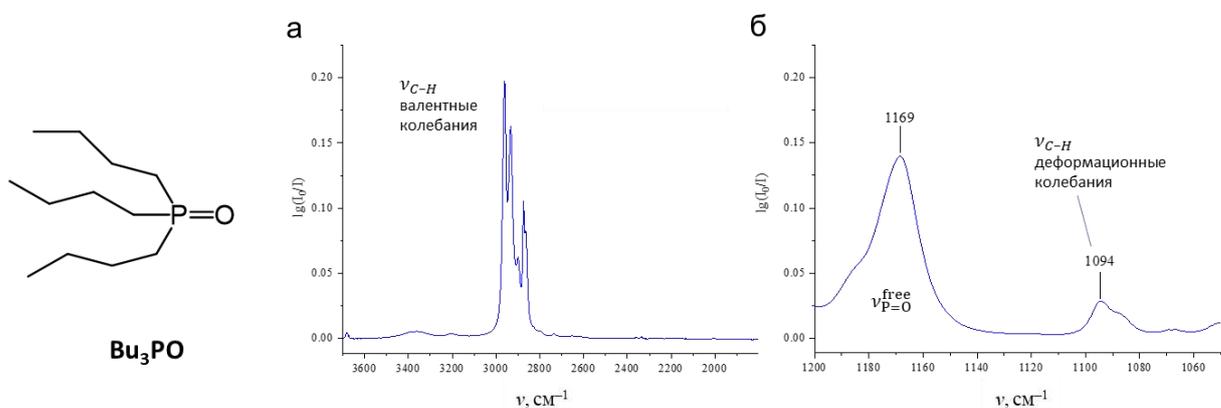


Рисунок С2. ИК спектр раствора трибутилфосфиноксида (Bu_3PO) в CCl_4 (~ 4.7 ммоль·л $^{-1}$) при комнатной температуре. Показаны области спектра, содержащие (а) полосы валентных колебаний групп О–Н ($2000\text{--}3700$ см $^{-1}$) и (б) полосы валентных колебаний групп Р=О ($1100\text{--}1250$ см $^{-1}$) индивидуальных соединений и их комплексов. Полоса валентных колебаний групп Р=О для свободного Bu_3PO , $\nu_{\text{P}=\text{O}}^{\text{free}}$, расположена на 1169 см $^{-1}$.

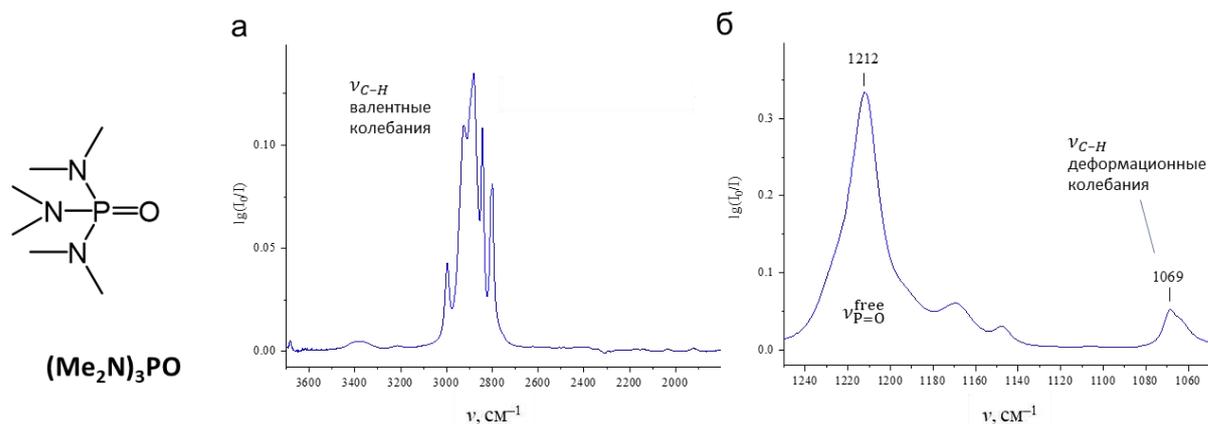


Рисунок С3. ИК спектр раствора гексаметилфосфортриаида ((Me₂N)₃PO) в CCl₄ (~5.8 ммоль·л⁻¹) при комнатной температуре. Показаны области спектра, содержащие (а) полосы валентных колебаний групп О–Н (2000–3700 см⁻¹) и (б) полосы валентных колебаний групп Р=О (1100–1250 см⁻¹). Полоса колебаний групп Р=О для свободного (Me₂N)₃PO, $\nu_{\text{P=O}}^{\text{free}}$, расположена на 1212 см⁻¹.

Таблица С1. Волновые числа полос поглощения, отнесенных к валентным колебаниям ОН групп, $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$, и Р=О групп, $\nu_{\text{P=O}}^{\text{free}}$, в Ph₃PO, Bu₃PO, (Me₂N)₃PO и донорах протонов в растворах CCl₄ при комнатной температуре.

Соединение	Тип колебания	Частота колебания, в см ⁻¹
1	$\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$, валентное	3516
3		3613
5		3611
6		3609
8		3606
15		3594
17		3519
18		3529
19		3557
20		3619
Ph ₃ PO	$\nu_{\text{P=O}}^{\text{free}}$, валентное	1202
Bu ₃ PO		1212
(Me ₂ N) ₃ PO		1169

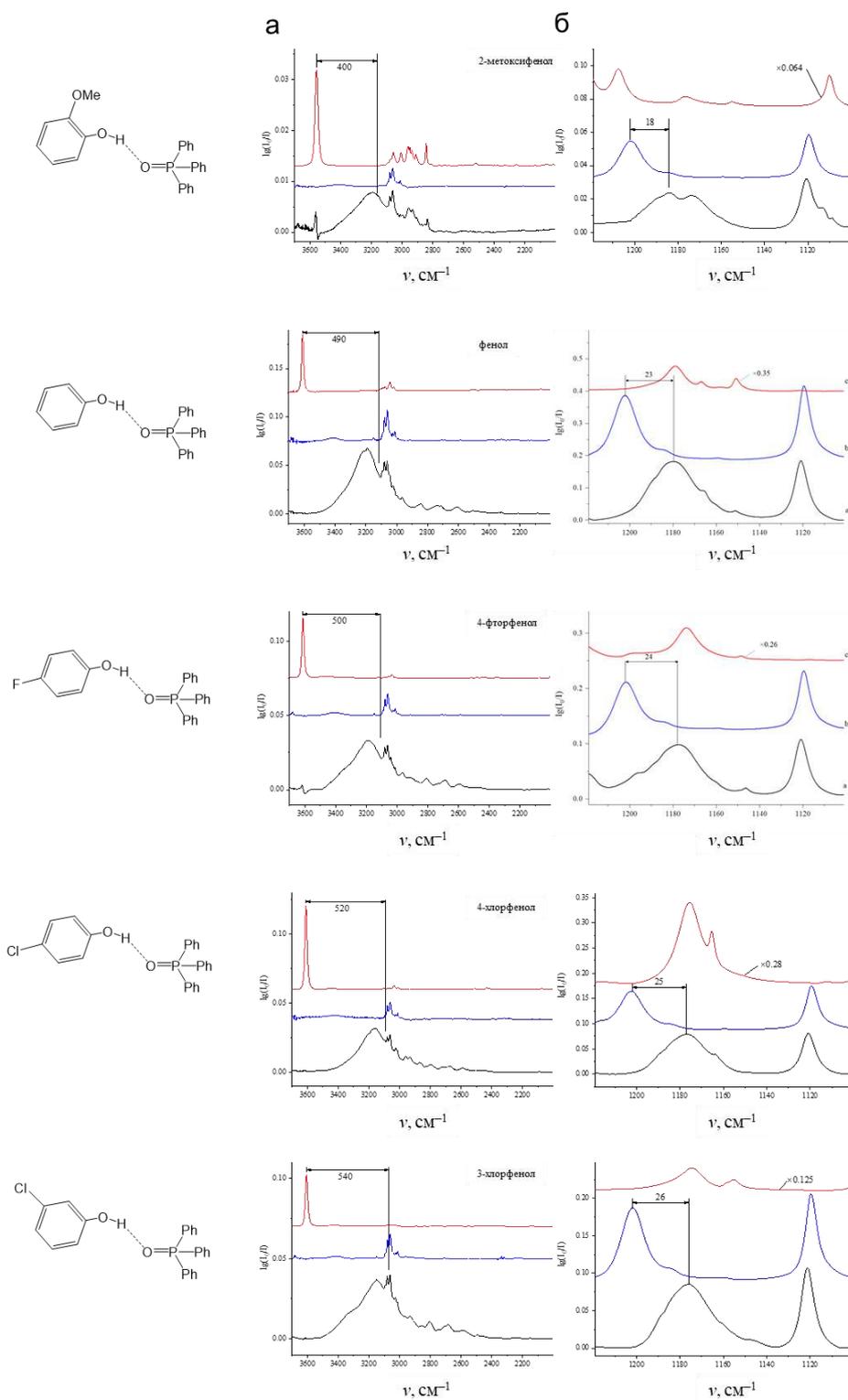


Рисунок С4. См. продолжение на следующей странице.

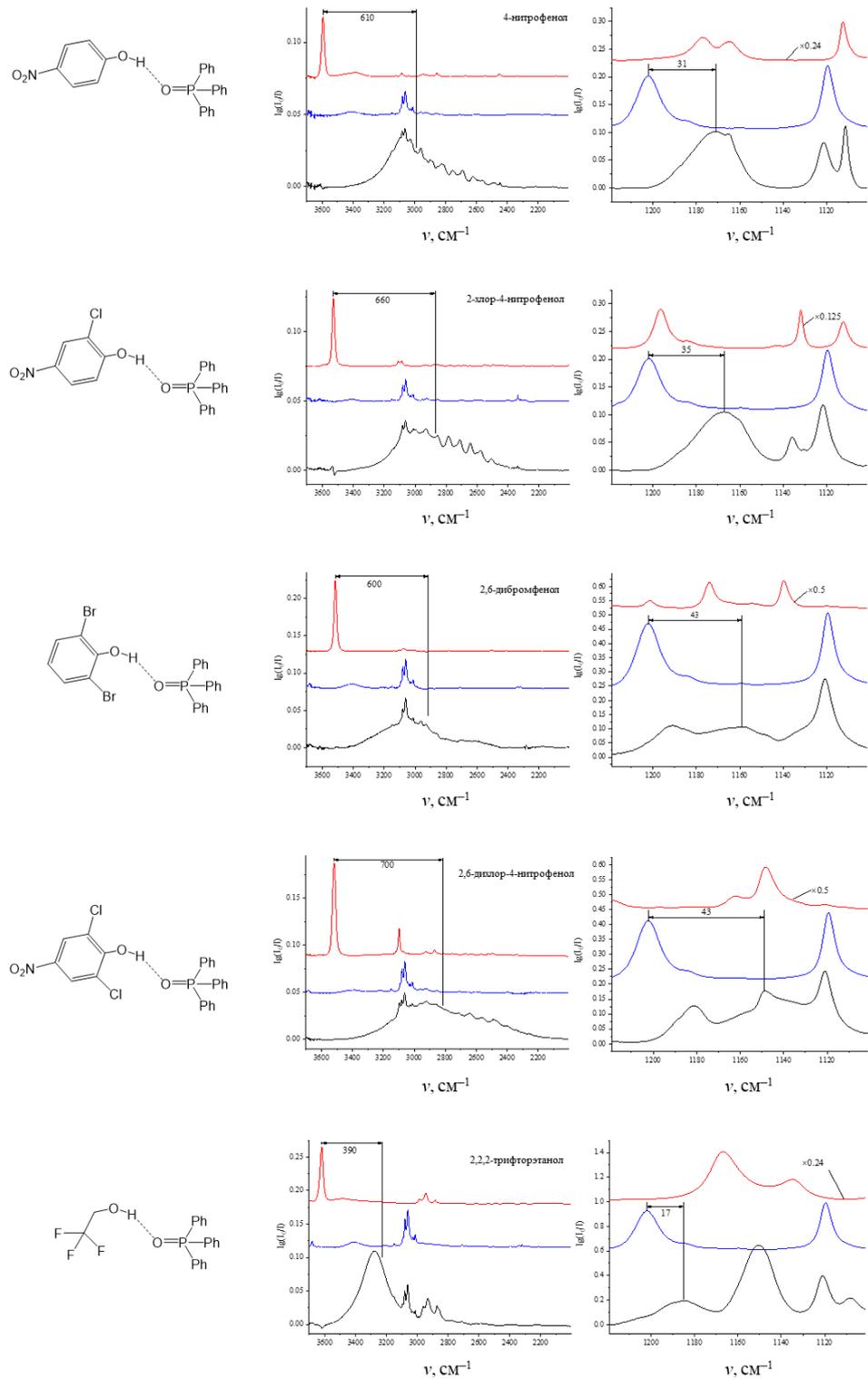


Рисунок S4. ИК спектры комплексов Ph_3PO с донорами протонов в растворе CCl_4 при комнатной температуре в областях (а) валентных колебаний ОН групп (б) валентных колебаний $\text{P}=\text{O}$ групп. Показаны спектры свободных доноров протона (отмечены красным), свободного Ph_3PO (отмечены синим) и их комплексов (отмечены черным). Вертикальные линии указывают на положение полос колебаний ОН и $\text{P}=\text{O}$ групп индивидуальных соединений и их комплексов.

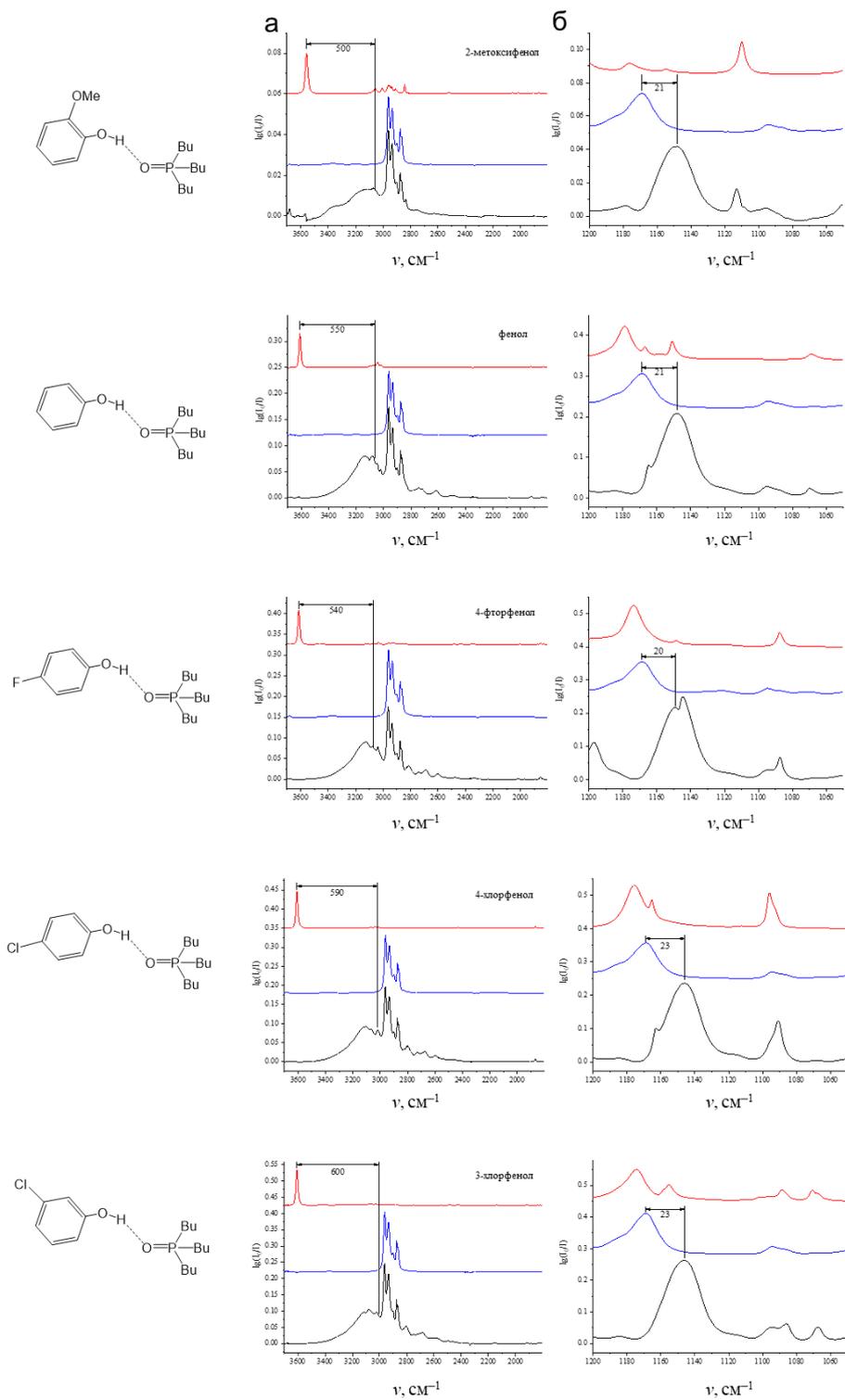


Рисунок S5. См. продолжение на следующей странице.

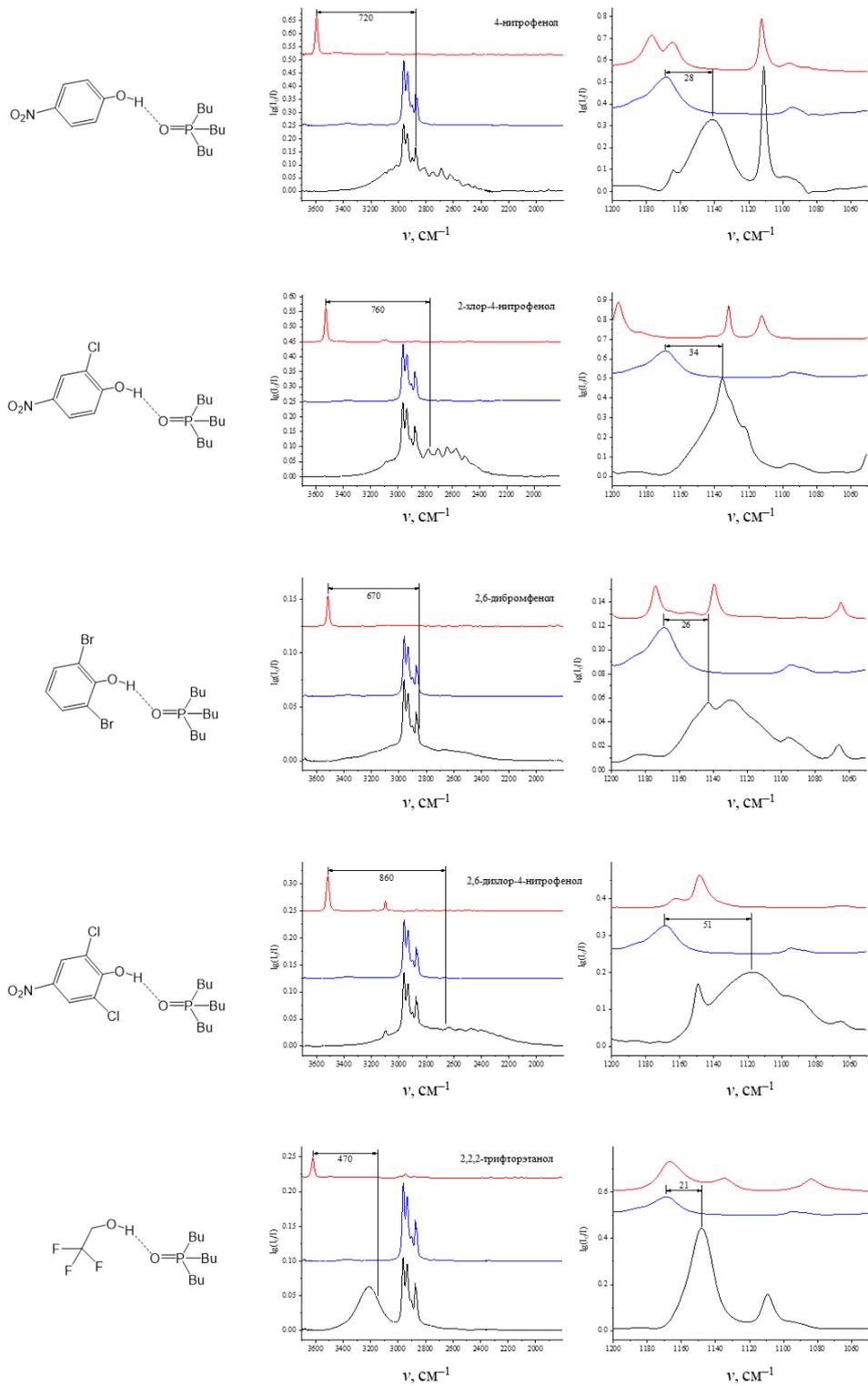


Рисунок S5. ИК спектры комплексов Bu_3PO с донорами протонов в растворе CCl_4 при комнатной температуре в областях (а) валентных колебаний ОН групп (б) валентных колебаний Р=О групп. Показаны спектры свободных доноров протона (отмечены красным), свободного Bu_3PO (отмечены синим) и их комплексов (отмечены черным). Вертикальные линии указывают на положение полос колебаний ОН и Р=О групп индивидуальных соединений и их комплексов.

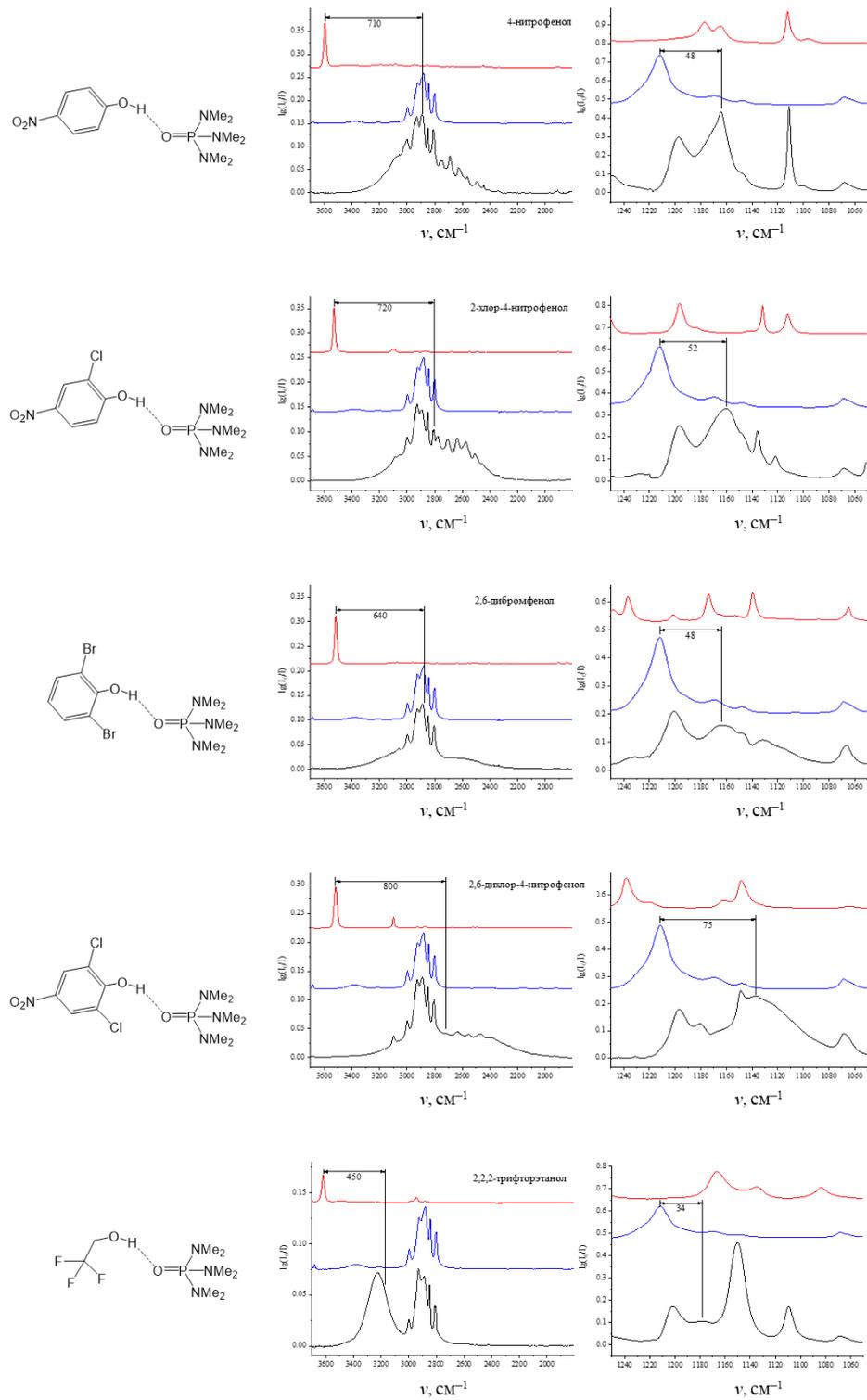


Рисунок С6. ИК спектры комплексов $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ с донорами протонов в растворе CCl_4 при комнатной температуре в областях (а) валентных колебаний ОН групп (б) валентных колебаний $\text{P}=\text{O}$ групп. Показаны спектры свободных доноров протона (отмечены красным), свободного $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ (отмечены синим) и их комплексов (отмечены черным). Вертикальные линии указывают на положение полос колебаний ОН и $\text{P}=\text{O}$ групп индивидуальных соединений и их комплексов.