

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ВОДОРОДНЫХ МОСТИКОВ

Г.В.Юхневич, Е.Г.Тараканова

В настоящей работе предложен и развит новый метод теоретического описания взаимосвязей между параметрами водородных мостиков. В основу его положена формула

$$e^{-((r^{XH}-r_0^{XH})/b^{XHX})^{5/3}} + e^{-((r^{YH}-r_0^{YH})/b^{YHY})^{5/3}} = 1 \quad (1),$$

характеризующая соотношение между значениями длин ковалентной и водородной связей в линейных фрагментах ХНХ [1] и ХНУ [2]. Все параметры в выражении (1), базирующемся на традиционных представлениях о том, что кратность связи выражается через ее удлинение в форме обратной экспоненты, а сумма порядков связей мостика на всех этапах переноса протона равна единице, имеют физический смысл. Так,  $r_0^{XH}$  и  $r_0^{YH}$  – средние значения длин ХН- и УН-связей в свободных молекулах;  $r_{sym}^{XH}$  и  $r_{sym}^{YH}$  – расстояния Х...Н и У...Н в соответствующих симметричных мостиках;  $b^{XHX}$  и  $b^{YHY}$  – коэффициенты размерности, определяемые из уравнений  $b^{XHX} = (r_{sym}^{XH} - r_0^{XH})/(\ln 2)^{3/5}$  и  $b^{YHY} = (r_{sym}^{YH} - r_0^{YH})/(\ln 2)^{3/5}$ ; степень 5/3 – константа, найденная из эксперимента.

Формула (1) была использована (см. [1–5]) при описании двух групп результатов. В первую из них входили известные из литературы экспериментальные значения длин связей в мостиках ОНО, ННО, ННН (данные нейтронографии) и FHF (данные ЯМР, вращательной и колебательно-вращательной спектроскопии). Вторая группа состояла из результатов собственных квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31++G(d,p)) фрагментов ОНО, ННН, FHF, ClNCI, ННО, ClНО, FНО и FHN, входящих в состав нейтральных, положительно и отрицательно заряженных молекулярных комплексов. Построение «экспериментальных» (формула (1) содержит измеренные значения  $r_0$  и  $r_{sym}$ ) и «расчетных» (формула (1) содержит рассчитанные  $r_0$  и  $r_{sym}$ ) теоретических кривых проводилось на основании данных табл. 1.

Таблица 1. Значения параметров  $r_0$  (Å),  $r_{sym}$  (Å) и  $b$ , использовавшиеся в формуле (1) для описания взаимосвязи между длинами ковалентной и водородной связей в мостиках, образованных атомами О, N, F и Cl.

Водородный мостик	$r_0$		$r_{sym}$		$b$	
	Эксперим.	Расчет	Эксперим.	Расчет	Эксперим.	Расчет
ОНО	0.950	0.965	1.215	1.200	0.3302	0.2928
ННН	1.010	1.010	1.290	1.280	0.3489	0.3613
FHF	0.917	0.928	1.152	1.143	0.2928	0.2679
ClNCI	-	1.287	-	1.582	-	0.3676

Во всех изученных случаях применение формулы (1) позволило с погрешностью  $< 0.05 \text{ \AA}$  воспроизвести соотношение между длинами ковалентной и водородной связей фрагментов ХНХ и ХНУ (см., например, рис. 1 и 2). При этом «расчетная» и «экспериментальная» теоретические зависимости, относящиеся к одному и тому же мостику, близки между собой: расхождение соответствующих им кривых не превышает  $0.03 \text{ \AA}$  (см., например, рис. 2). Отсюда следует, что выбранный в настоящей работе способ расчета позволяет корректно оценивать параметры водородных мостиков, образованных атомами О, N, F и Cl.

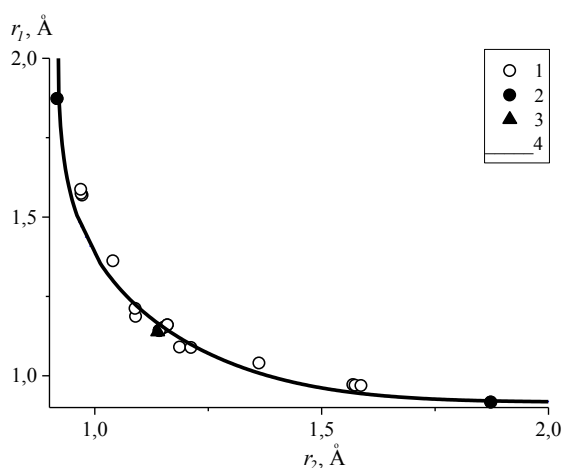


Рис. 1. Зависимость между экспериментальными значениями длин связей в мостиках FHF: 1 – данные работ [6, 7], 2 – данные работы [8], 3 – данные работы [9], 4 – теоретическая кривая, заданная формулой (1).

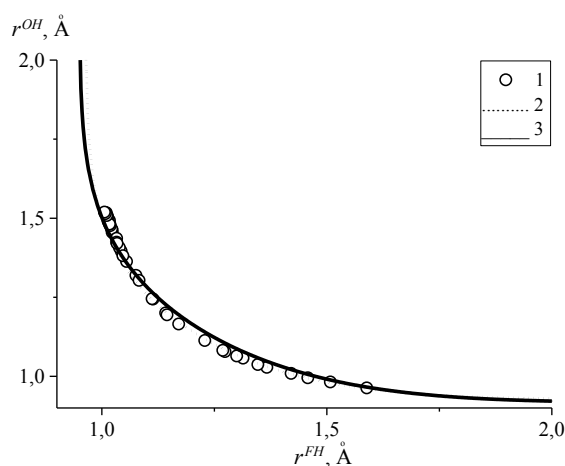


Рис. 2. Зависимость между значениями длин связей в мостиках FHO: 1 – результаты квантово-химического расчета, 2 – «расчетная» теоретическая кривая, заданная формулой (1), 3 – «экспериментальная» теоретическая кривая, заданная формулой (1).

Адекватность описания формулой (1) данных эксперимента дала основания использовать ее для определения локализации центрального протона в случаях, когда известно лишь расстояние между тяжелыми атомами фрагмента ХНУ (ХНХ). Оптимальной для этой цели является серия зависимостей  $r^{XX}(r^{XH})$  и  $r^{XY}(r^{YH})$  ( $X = O, N, F$ ;  $Y = O, N$ ), полученная путем подстановки в выражение (1) экспериментальных значений  $r_0$  и  $r_{sym}$  (рис. 3). Она позволяет, зная длину любого водородного мостика, образованного атомами О, N и F, найти положение его протона. При этом надо учитывать, что каждому значению  $r^{XY}$  на графике соответствуют две пары длин связей (исключение составляет самый короткий мостик). Поэтому для однозначного определения положения протона в конкретной системе нужно привлекать априорные знания о ней.

С помощью формулы (1) исследован также вопрос о правомерности применения термина «квазисимметричная водородная связь», введенного ранее для мостиков ОНО, к другим фрагментам ХНХ. Мостик было предложено считать квазисимметричным, если при смещении протона на  $0.05\text{--}0.10 \text{ \AA}$  он удлиняется всего на  $\sim 0.01\text{--}0.03 \text{ \AA}$ , то есть, по сути, не

изменяет своих свойств. Для выработки данного критерия использовали зависимость  $\Delta r^{OO} = r^{OO} - 2r_{sym}^{OH}$  от  $\Delta r^{OH} = r^{OH} - r_{sym}^{OH}$ . В аналогичных координатах проводили и сравнение теоретических кривых, описывающих другие фрагменты ХНХ. Анализ «экспериментальных» зависимостей  $\Delta r^{XX}(\Delta r^{XH})$  для мостиков FHF, ОНО и NHN показал, что при смещении протона  $\leq 0.15 \text{ \AA}$  кривые этих зависимостей практически совпадают, а в остальном изученном диапазоне значений  $\Delta r^{XH}$  – проходят очень близко друг к другу. Более того, «экспериментальные» зависимости по общему виду и количественным характеристикам аналогичны зависимостям  $\Delta r^{XX}(\Delta r^{XH})$  ( $X = F, O, N$  и Cl), полученным на основании вычисленных параметров  $r_0$  и  $r_{sym}$ . Из хода всех семи рассмотренных кривых следует, что при смещении протона на  $0.1 \text{ \AA}$  длина изученных мостиков ХНХ возрастает всего на  $\sim 0.014\text{--}0.019 \text{ \AA}$ . Таким образом, основанное на количественном критерии определение «квазисимметричная водородная связь» в равной мере применимо к фрагментам FHF, ОНО, NHN и ClHCl.

Формула (1) позволила построить еще одну серию зависимостей, представив длины водородного мостика и каждой из его связей как функции кратности ( $s^{XH}$ ) одной из них (см., например, рис. 4). Анализ таких зависимостей (и «экспериментальных», и «расчетных») для фрагментов ХНУ показал, что их отличие носит чисто количественный характер. Общие для гетеромостиков особенности заключаются в следующем. Во фрагменте со связями равной кратности протон всегда смещен в сторону атома, которому соответствует меньшее значение  $r_{sym}$ , а длина такого фрагмента немного (на  $0.002\text{--}0.007 \text{ \AA}$ ) больше минимальной.

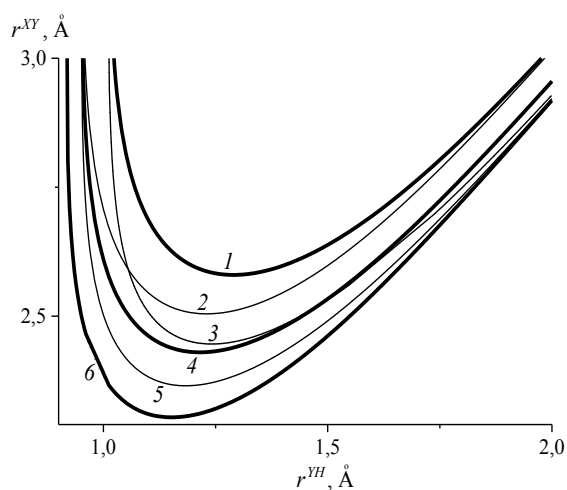


Рис. 3. Зависимость между длинами водородного мостика и одной из его связей, построенная с использованием формулы (1) с экспериментальными значениями параметров  $r_0$  и  $r_{sym}$  для мостиков NHN (1), NHO (2), FHN (3), ОНО (4), FHO (5) и FHF (6).

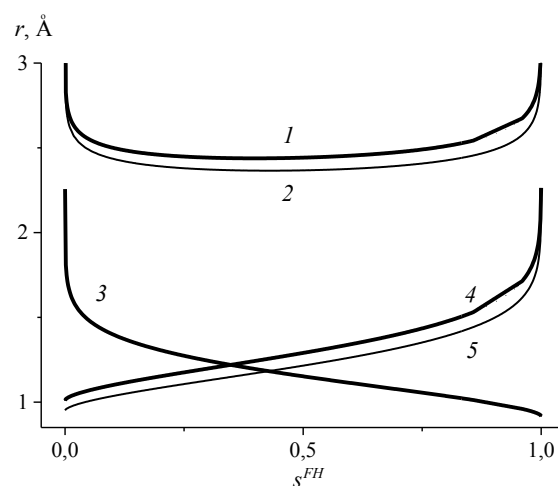


Рис. 4. Зависимости межатомных расстояний  $r^{FN}$  (1),  $r^{FO}$  (2),  $r^{FH}$  (3),  $r^{NH}$  (4) и  $r^{OH}$  (5) от кратности связи  $s^{FH}$ , полученные с использованием формулы (1) с экспериментальными значениями параметров  $r_0$  и  $r_{sym}$ .

Кратности связей в самом коротком мостике ХНУ заметно (на 0.079–0.137) отличаются от величины 0.5. Особого внимания заслуживает тот факт, что длина любого водородного мостика (ХНХ или ХНУ) остается примерно постоянной (не более чем на 0.1 Å превосходит минимальную длину), если кратности его связей превышают значение 0.1. При этом смещение центрального протона может достигать 0.2–0.3 Å. (В случае гетеромостиков имеется в виду смещение протона из положения, соответствующего минимальному расстоянию  $r^{XY}$ ).

## ВЫВОДЫ

Предложен и физически обоснован способ строгого теоретического описания зависимости между длинами ковалентной и водородной связей в мостиках ХНХ и ХНУ. На примере 4 экспериментальных и 8 расчетных (B3LYP/6-31++G(d,p)) наборов данных показано, что он дает возможность с хорошей точностью ( $< 0.05$  Å) воспроизводить соотношение между параметрами близких к линейным фрагментов ХНХ и ХНУ в нейтральных, положительно и отрицательно заряженных молекулярных системах. Получены зависимости  $r^{XX}(r^{XH})$  и  $r^{XY}(r^{YH})$ , позволяющие, зная длину водородного мостика, образованного атомами О, N и F, найти положение его протона. Установлено, что определение «квазисимметричная водородная связь», в основу которого положена инвариантность расстояния  $r^{XX}$  при смещении протона на 0.1 Å, применимо к фрагментам ОНО, FHF, NHN и СНСl. Показано, что длина водородного мостика остается примерно постоянной (не более чем на 0.1 Å превосходит минимальную длину), если кратности его связей превышают значение 0.1.

## Список литературы

1. Г.В.Юхневич // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 2. С. 212.
2. Г.В.Юхневич // Кристаллография. – 2010. – **55**, № 3. С. 412.
3. Е.Г.Тараканова, Г.В.Юхневич // ЖСХ. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1063.
4. Е.Г.Тараканова, Г.В.Юхневич // ЖСХ. – 2010. – **51**, № 5. – С. 983.
5. Е.Г.Тараканова, Г.В.Юхневич // ЖСХ. – 2011. – **52** (в печати).
6. С.П.Габуда, Ю.В.Гагаринский, С.А.Полищук. ЯМР в неорганических фторидах. Структура и химическая связь – М.: Атомиздат, 1978. – 205 с.
7. Мороз Н.К. Исследование Н-связи методом ЯМР. Автореферат Дис.... докт. физ.-мат. наук – по докладу. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2001.
8. Duke T.R., Howard B.J., Klemperer W. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**, N 5. – P. 2442.
9. Kawaguchi K., Hirota E. // J. Mol. Struct. – 1995. – **352**. – P. 389.