

УДК 571.9

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ДЛИНОЙ ВОДОРОДНОГО МОСТИКА
И ПОЛОЖЕНИЕМ В НЕМ ПРОТОНА**© 2011 **Е.Г. Тараканова***, **Г.В. Юхневич***Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва**Статья поступила 6 июля 2010 г.**С доработки — 25 августа 2010 г.*

С помощью формулы $e^{-((r^{XH} - r_0^{XH})/b^{XHX})^{5/3}} + e^{-((r^{YH} - r_0^{YH})/b^{YHY})^{5/3}} = 1$, характеризующей соотношение между параметрами линейных фрагментов $XH \cdots Y$ (r_0^{XH} , r_0^{YH} — длины связей в свободных молекулах, b^{XHX} , b^{YHY} — коэффициенты размерности), получены зависимости $r^{XX}(r^{XH})$ и $r^{XY}(r^{YH})$. Они позволяют, зная длину водородного мостика, образованного атомами O, N и F, найти положение протона. Установлено, что определение "квазисимметричная водородная связь", в основу которого положена инвариантность расстояния r^{XX} при смещении протона на $0,1 \text{ \AA}$, применимо к фрагментам ОНО, FHF, NHN и ClNCI. Показано, что длина водородного мостика остается примерно постоянной (не более чем на $0,1 \text{ \AA}$ превосходит минимальную длину), если кратности его связей превышают значение $0,1$. При этом смещение центрального протона может достигать $0,2\text{--}0,3 \text{ \AA}$.

Ключевые слова: водородный мостик, длина H-связи, положение протона, квантово-химический расчет.

ВВЕДЕНИЕ

Установление зависимости между длиной водородного мостика и положением в нем протона имеет фундаментальное и практическое значение для разных областей естественных наук [1, 2]. Знание соотношений между параметрами фрагментов $XH \cdots X$ и $XH \cdots Y$ необходимо при изучении явлений, связанных с переносом протона, и широкого круга молекулярных систем, в первую очередь тех, в которых локализацию протона нельзя определить из эксперимента.

Важной задачей химии растворов является исследование строения H-связанных ионов и молекулярных комплексов, образующихся при взаимодействии органических оснований с кислотами или растворами кислот. Такие частицы в качестве промежуточных соединений участвуют во многих химических (реакционные центры во фторирующих средах), физико-химических, биохимических и каталитических процессах (проводимость, ионный транспорт, образование реакционноспособных и нереакционноспособных комплексов). Ключевыми структурными фрагментами указанных ионов и молекулярных комплексов являются водородные мостики, в состав которых часто входят атомы O, N, F и Cl. Степень переноса протона в этих мостиках определяет строение, устойчивость и величину реакционной способности H-связанных частиц, а следовательно, и физико-химические, спектральные и — главное — химические свойства содержащих их растворов (каталитическую активность [3—5], фторирующую способность [6, 7]).

Особый интерес представляют данные о длинах связей и положении протона в гетеромостиках FHO, FHN (для изучения процесса комплексообразования в бинарных смесях HF — органический растворитель) и NH^+O (для понимания механизма кислотно-каталитических превращений органических соединений в гомогенных жидкофазных условиях). Актуальным явля-

* E-mail: egtar@igic.ras.ru

ется также получение сведений о строении фрагментов $(\text{ОНО})^-$ в малоисследованных гомосопряженных анионах (влияющих на каталитическую активность растворов и входящих в состав ряда органических и металлоорганических комплексов).

Возможности изучения взаимосвязи между различными параметрами водородных мостиков кардинально расширились с появлением способа строгого теоретического описания соотношения между экспериментальными значениями длин ковалентной и водородной связей в близких к линейным фрагментах ХНУ и ХНХ [8]. В основу передающей это соотношение формулы

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

положены традиционные представления 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. Все параметры в выражении (1) имеют физический смысл: r_0^{XH} и r_0^{YH} — средние значения длин связей ХН и УН в свободных молекулах; $r_{\text{sym}}^{\text{XH}}$ и $r_{\text{sym}}^{\text{YH}}$ — расстояния $\text{Х}\cdots\text{Н}$ и $\text{У}\cdots\text{Н}$ в соответствующих симметричных мостиках; b^{XHX} и b^{YHY} — коэффициенты размерности, определяемые из уравнений $b^{\text{XHX}} = (r_{\text{sym}}^{\text{XH}} - r_0^{\text{XH}})/(\ln 2)^{3/5}$ и $b^{\text{YHY}} = (r_{\text{sym}}^{\text{YH}} - r_0^{\text{YH}})/(\ln 2)^{3/5}$; степень $5/3$ — константа, найденная из эксперимента.

Формулу (1) использовали при описании результатов нейтронографических измерений мостиков ОНО [9], NHN [10], ННО [8] и квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31++G(d,p)) фрагментов ОНО , NHN , FHF , СНCl , ННО и СНО , входящих в состав нейтральных, положительно и отрицательно заряженных молекулярных комплексов [10, 11]. Во всех девяти случаях она позволила с хорошей точностью ($<0,05 \text{ \AA}$) воспроизвести соотношение между длинами ковалентной и водородной связей.

В настоящей работе, завершающей исследование зависимостей между параметрами водородных мостиков, в состав которых входят атомы O , N , F и Cl , поставлены три задачи:

— оценить применимость формулы (1) для описания взаимосвязи межатомных расстояний в изученных физическими методами фрагментах FHF , FHN и в рассчитанных методом квантовой химии фрагментах FHO , FHN , $(\text{ОНО})^-$;

— получить серию зависимостей $r^{\text{XX}}(r^{\text{XH}})$ и $r^{\text{XY}}(r^{\text{XH}})$, которая позволит, зная длину любого водородного мостика, образованного атомами O , N и F , найти положение в нем протона;

— сделать общие заключения об особенностях строения H -связанных фрагментов ХНХ и ХНУ , содержащих атомы O , N , F и Cl .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Межатомные расстояния в близких к линейным (с углом, равным $170\text{--}180^\circ$) водородных мостиках $\text{F—H}\cdots\text{F}$ и $(\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F})^-$, полученные методами ЯМР [12, 13], вращательной [14] и колебательно-вращательной спектроскопии [15], приведены на рис. 1. При изображении этих данных на графике по оси абсцисс откладывали значения длин связей как F—H , так и $\text{H}\cdots\text{F}$. Такой способ представления результатов в случае мостиков, образованных одинаковыми атомами ($\text{X} = \text{Y}$), отражает эквивалентность входящих в уравнение (1) величин r^{XH} и r^{YH} .

Значения параметров r_0^{FH} и $r_{\text{sym}}^{\text{FH}}$ (табл. 1), необходимых для построения по формуле (1) кривой, характеризующей соотношение между измеренными длинами связей фрагментов FHF , были взяты соответственно из работ [16] и [13]. Как видно из рис. 1, эта кривая во всем рассмотренном интервале значений r^{FH} воспроизводит данные эксперимента с погрешностью, не превышающей $0,05 \text{ \AA}$. Следовательно, формула (1) позволяет описывать зависимость между длинами связей в мостиках FHF с такой же точностью, как и в изученных методом нейтронографии трехатомных фрагментах ОНО , NHN и ННО (см. [9—11]).

Получение из опыта величин r_0^{FH} и $r_{\text{sym}}^{\text{FH}}$, а также r_0^{NH} , $r_{\text{sym}}^{\text{NH}}$, r_0^{OH} и $r_{\text{sym}}^{\text{OH}}$ (см. табл. 1), сделало возможным построение "экспериментальных" теоретических кривых, передающих соот-

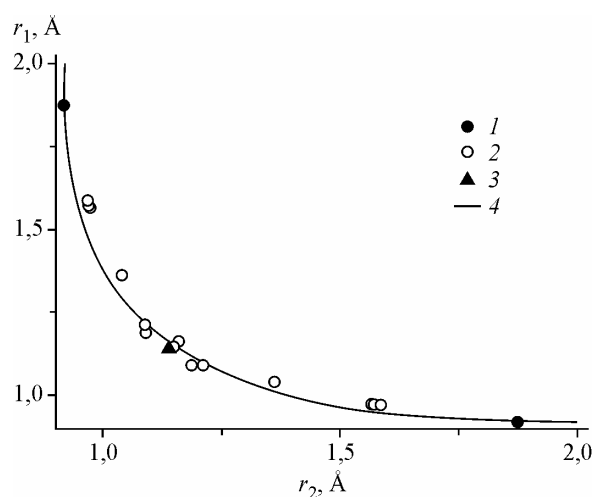


Рис. 1. Зависимость между экспериментальными значениями длин связей в мостиках FHF: 1 — данные [12, 13], 2 — данные [14], 3 — данные [15], 4 — теоретическая кривая, заданная формулой (1)

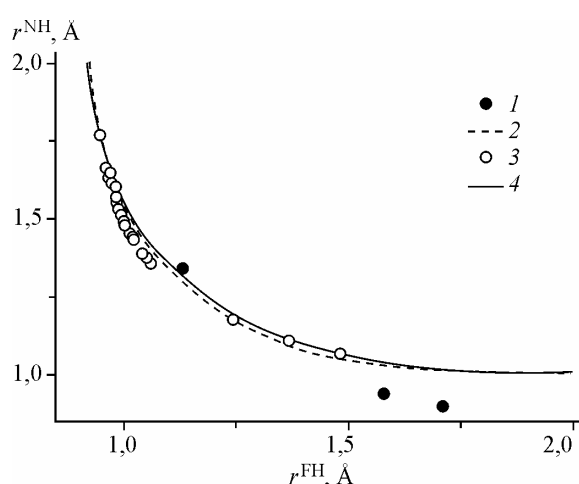


Рис. 2. Зависимость между значениями длин связей в мостиках FHN: 1 — результаты квантово-химического расчета, 2 — "расчетная" теоретическая кривая, заданная формулой (1), 3 — данные работы [17], полученные методом PCA, 4 — "экспериментальная" теоретическая кривая, заданная формулой (1)

ношение между параметрами гетеромостиков FHN (рис. 2) и FHO (рис. 3). Однако отсутствие нейтронографических данных о длинах связей таких мостиков не позволило оценить степень совпадения этих кривых с экспериментом, дающим наиболее корректные результаты. Сравнение аналитической зависимости $r^{\text{NH}}(r^{\text{FH}})$ с данными PCA о межатомных расстояниях во фрагментах ассоциатов $(\text{HF})_n \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($n = 1-3$) [17] показало, что расхождение теоретической кривой с результатами измерений не превышает $0,125 \text{ \AA}$ (см. рис. 2).

"Экспериментальные" зависимости $r^{\text{NH}}(r^{\text{FH}})$ и $r^{\text{OH}}(r^{\text{FH}})$ были сопоставлены с аналогичными зависимостями, полученными при подстановке в формулу (1) рассчитанных значений r_0 и r_{sym} (см. табл. 1), найденных в работе [10]. Одновременно была проведена оценка точности, с которой "расчетные" теоретические кривые воспроизводят соотношение между вычисленными длинами связей в обоих гетеромостиках. При этом использовали результаты расчета методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) по программе GAUSSIAN-98 [18] оптимальных конфигураций 27 молекулярных комплексов с мостиками FHN и 40 — с мостиками FHO. Большая часть этих комплексов была изучена ранее при решении вопросов, не имеющих отношения к предмету данного исследования [19—21]. Значения минимальных частот гармонических колебаний, свидетельствующие о том, что рассчитанные в настоящей работе структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии, и геометрические параметры входящих в их состав Н-связанных фрагментов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Значения параметров r_0 (Å), r_{sym} (Å) и b , используемые в формуле (1) для описания взаимосвязи между длинами ковалентной и водородной связей в мостиках ОНО, ННН, FHF и СІНСІ

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
СІНСІ	—	1,287	—	1,582	—	0,3676

Т а б л и ц а 2

Минимальные частоты гармонических колебаний (ν , см^{-1}) нейтральных и заряженных молекулярных комплексов, содержащих водородные мостики FHN, (ОНО)⁻, и параметры этих мостиков — r^{XH} (Å), r^{YH} (Å), $\angle\text{XHY}$ (град.)

№	Молекулярный комплекс	ν	r^{XH}	r^{YH}	$\angle\text{XHY}$
1	FH...NH ₃	297	0,971	1,645	179
2	FH...NH ₂ CH ₃	101	0,981	1,603	178
3	FH...NH ₂ C ₂ H ₅	64	0,981	1,603	178
4	(CH ₃ O...H...OCCl ₃) ⁻ *	4	0,976	1,896	174
5	(CH ₃ O...H...OCF ₃) ⁻ *	13	0,989	1,743	174
6	(CF ₃ O...H...OCCl ₃) ⁻ *	13	1,015	1,557	177
7	(CCl ₃ O...H...OCCl ₃) ⁻	8	1,047	1,448	179
8	(H ₃ CSO ₃ ...H...O ₃ SCH ₃) ⁻	49	1,078	1,398	173
9	(ClCOO...H...OCCl) ⁻	20	1,107	1,338	172
10	(ClO ₄ ...H...O ₄ Cl) ⁻	21	1,107	1,354	176
11	(CH ₃ CF ₂ O...H...OCF ₂ CH ₃) ⁻	17	1,108	1,336	179
12	(C ₂ H ₅ O...H...OC ₂ H ₅) ⁻	7	1,109	1,350	178
13	(C ₃ H ₇ O...H...OC ₃ H ₇) ⁻	15	1,112	1,347	178
14	(CCl ₃ CH ₂ O...H...OCH ₂ CCl ₃) ⁻	15	1,122	1,303	177
15	(CH ₃ O...H...OCH ₃) ⁻	12	1,133	1,306	177
16	(CF ₃ O...H...OCF ₃) ⁻	16	1,137	1,281	177
17	(HO...H...OH) ⁻	198	1,142	1,326	177
18	(CF ₃ SO ₃ ...H...O ₃ SCF ₃) ⁻ ^{↑↓}	10	1,143	1,276	178
19	(CF ₃ SO ₃ ...H...O ₃ SCF ₃) ⁻ ^{↑↑}	13	1,162	1,251	179
20	(FCOO...H...OOCF) ⁻	23	1,200	1,211	172
21	(CCl ₃ COO...H...OCCCl ₃) ⁻	12	1,203	1,212	173
22	(CF ₃ CH ₂ O...H...OCH ₂ CF ₃) ⁻	10	1,205	1,205	179
23	(CH ₃ COO...H...OOCCH ₃) ⁻	23	1,206	1,220	173
24	(CF ₃ COO...H...OOCF ₃) ⁻	18	1,209	1,209	173
25	(HCOO...H...OOCN) ⁻	19	1,214	1,215	173
26	(NO ₃ ...H...O ₃ N) ⁻	22	1,216	1,218	180

Примечания: * — гетеросопряженные анионы; ^{↑↓} — конформер, в котором группы CF₃ направлены в разные стороны; ^{↑↑} — конформер, в котором группы CF₃ направлены в одну сторону.

Полученные таким образом наборы данных для близких к линейным* водородных мостиков FHN и FHO представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Первый из этих наборов наряду с длинами связей трех гетеродимеров, включенных в табл. 2, содержит параметры фрагментов FHN в 19 молекулярных комплексах (HF)_m·(CH₃CN)_n ($m = 1-6$, $n = 1-2$) [19] и пяти комплексах (HF)_m·C₅H₅N ($m = 1-5$) [20]. Второй набор данных состоит из параметров 40 мостиков FHO, принадлежащих ассоциатам (HF)_n·ДМФА ($n = 4-6$) разного строения [21].

Из рис. 2 и 3 видно, что теоретические зависимости, относящиеся к одному и тому же гетеромостику, близки между собой. Отклонение кривых, воспроизводящих результаты расчета, от

* В работе [10] было показано, что при анализе результатов расчета близкими к линейным целесообразно считать водородные мостики с углами 160—180°.

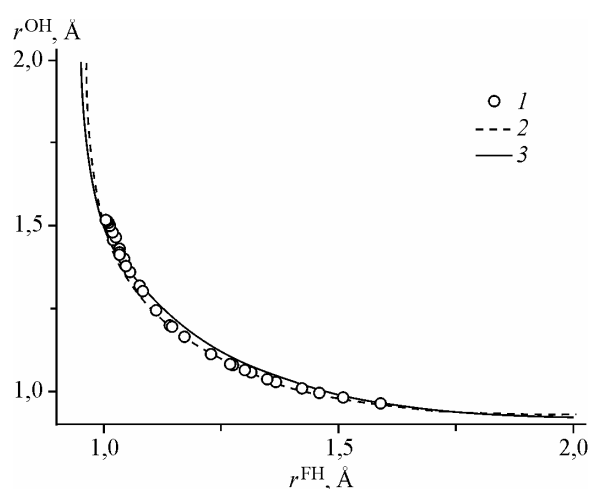


Рис. 3. Зависимость между значениями длин связей в мостиках FHO: 1 — результаты квантово-химического расчета, 2 — "расчетная" теоретическая кривая, заданная формулой (1), 3 — "экспериментальная" теоретическая кривая, заданная формулой (1)

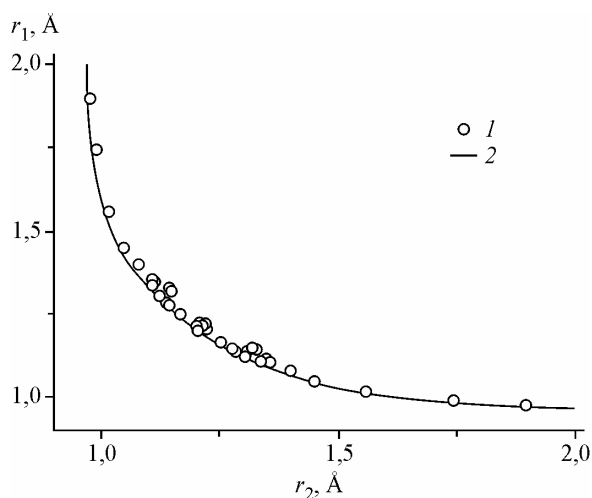


Рис. 4. Зависимость между рассчитанными значениями длин связей в мостиках (ОНО)⁻: 1 — результаты квантово-химического расчета, 2 — "расчетная" теоретическая кривая, заданная формулой (1)

соответствующих кривых, описывающих экспериментальные данные, не превышает $0,03 \text{ \AA}$. Из приведенных результатов также следует, что формула (1) передает соотношение между вычисленными длинами связей обоих мостиков с такой же точностью ($< 0,05 \text{ \AA}$), как и в исследованных ранее Н-связанных фрагментах ХНХ и ХНУ [8—11].

Переходя к рассмотрению мостиков (ОНО)⁻, принадлежащих гомосопряженным анионам, отметим, что при анализе описания теоретической кривой зависимости между вычисленными параметрами фрагментов ОНО (см. [10]) всего 4 фрагмента были взяты из отрицательно заряженных систем. И лишь один из них принадлежал гомосопряженному аниону (см. табл. 2, № 8). Остальные перечисленные в табл. 2 анионы — 19 гомо- и 3 гетеросопряженных — были рассчитаны в настоящей работе. Системы, в которых протон сольватирован двумя разными ионами (на рис. 4 им отвечают точки с ординатами, превышающими $1,5 \text{ \AA}$), были взяты для того, чтобы оценить качество воспроизведения теоретической кривой данных расчета в широком интервале изменения длин связей.

Из рис. 4 следует, что точность описания формулой (1) мостиков (ОНО)⁻ примерно такая же, как и в изученных ранее случаях. Более важным представляется тот факт, что в гомосопряженных анионах, судя по результатам расчета, могут присутствовать как симметричные ($r_1 \cong r_2 = 1,205\text{—}1,218 \text{ \AA}$), так и асимметричные водородные мостики — смещение протона от центра в них достигает $\approx 0,24 \text{ \AA}$ (см. рис. 4, табл. 2). В этом заключается принципиальное различие между фрагментами ОНО в отрицательно ((АНА)⁻) и положительно ((АНА)⁺) заряженных дисольватах протона. В последних, как было показано в работе [22], реализуются практически симметричные мостики, в которых максимальное смещение протона ($\leq 0,022 \text{ \AA}$) на порядок меньше, чем в гомосопряженных анионах.

Данные настоящего и предыдущих [8—11] исследований показывают, что формула (1) позволяет корректно описывать соотношение между измеренными методом нейтрографии или рассчитанными длинами связей близких к линейным водородных мостиков, в состав которых входят атомы О, N, F и Cl. Причем мостики могут принадлежать нейтральным, положительно и отрицательно заряженным гомо- и гетероассоциатам. Это дает основание для использования формулы (1) при определении положения центрального протона в случаях, когда известно лишь расстояние между тяжелыми атомами фрагмента ХНУ (ХНХ).

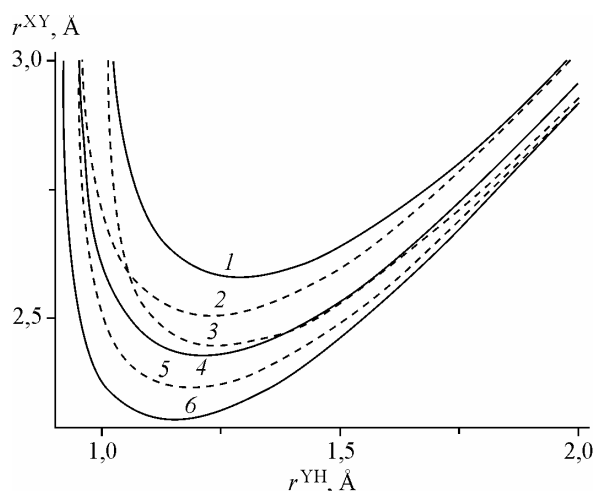


Рис. 5. Зависимость между длинами водородного мостика и одной из его связей, построенная с использованием формулы (1) с экспериментальными значениями параметров r_0 и r_{sym} для мостиков NHN (1), NHO (2), FHN (3), ОНО (4), FHO (5) и FHF (6)

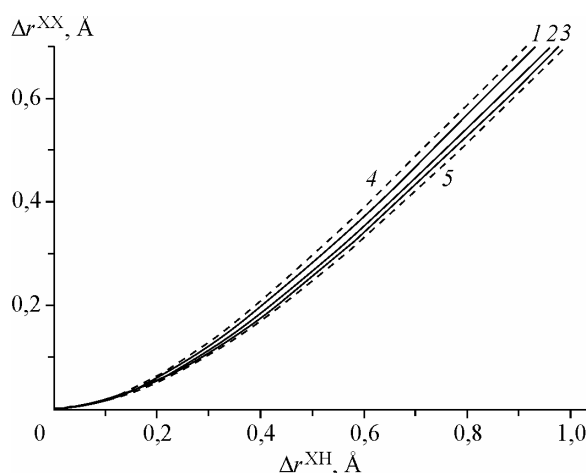


Рис. 6. Зависимость увеличения длины водородного мостика по сравнению с симметричным фрагментом ХНХ ($\Delta r^{\text{XX}} = r^{\text{XX}} - 2r_{\text{sym}}$) от укорочения одной из связей мостика ($\Delta r^{\text{XH}} = r_{\text{sym}} - r^{\text{XH}}$), построенная с использованием формулы (1) с экспериментальными значениями r_0 и r_{sym} для фрагментов FHF (1), ОНО (2), NHN (3) и с рассчитанными значениями r_0 и r_{sym} для мостиков FHF (4) и ClHCl (5)

Полученная путем подстановки в эту формулу экспериментальных значений r_0 и r_{sym} серия зависимостей $r^{\text{XX}}(r^{\text{XH}})$ и $r^{\text{XY}}(r^{\text{YH}})$ ($X = O, N, F$; $Y = O, N$) приведена на рис. 5. Жирными линиями изображены кривые, соответствующие фрагментам ХНХ, а тонкими — фрагментам ХНУ. Эти результаты позволяют, зная длину любого водородного мостика, образованного атомами О, N и F, найти положение его центрального протона*, а также сравнить зависимости, отвечающие шести разным наборам экспериментальных данных, и проследить за ходом трех взаимосвязанных кривых, относящихся к фрагментам ХНХ, УНУ и ХНУ.

Рассмотрим вопрос о правомерности более широкого применения термина "квазисимметричная водородная связь", введенного для мостиков ОНО в работе [23]. Мостик было предложено считать квазисимметричным, если при смещении центрального протона на 0,05—0,10 Å он удлиняется всего на ~0,01—0,03 Å, т.е. практически не изменяет своих свойств. Для выработки данного количественного критерия оптимальной — и по сути, и по наглядности — была признана зависимость $\Delta r^{\text{OO}} = r^{\text{OO}} - 2r_{\text{sym}}^{\text{OH}}$ от $\Delta r^{\text{OH}} = r^{\text{OH}} - r_{\text{sym}}^{\text{OH}}$. Поэтому именно в координатах Δr^{XX} и Δr^{XH} целесообразно проводить сравнение теоретических кривых, описывающих разные фрагменты ХНХ.

Серия таких кривых для мостиков FHF, ОНО и NHN, построенных с использованием измеренных величин r_0 и r_{sym} , изображена на рис. 6 сплошными линиями. Видно, что при смещении протона $\leq 0,15$ Å зависимости $\Delta r^{\text{XX}}(\Delta r^{\text{XH}})$, описывающие эти мостики, практически совпадают, а в остальном изученном диапазоне значений Δr^{XH} все три кривые проходят очень близко друг к другу. Так, при увеличении длины мостика на 0,5 Å отличие r^{XH} от r_{sym} достигает $0,75 \pm 0,025$ Å, а разница значений Δr^{NH} и Δr^{FH} , соответствующих двум крайним кривым, составляет лишь 0,037 Å.

* Во всех случаях, за исключением самого короткого мостика, каждому значению r^{XY} соответствуют две пары длин связей. Поэтому для однозначного определения положения протона в конкретной системе нужно привлекать априорные знания о ней.

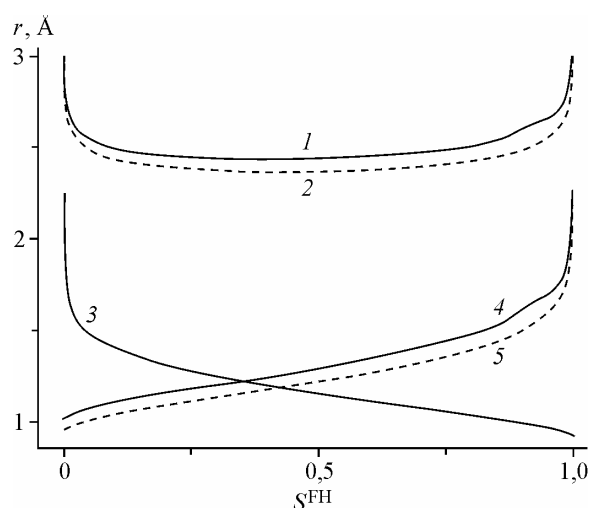


Рис. 7. Зависимость межатомных расстояний r^{FN} (1), r^{FO} (2), r^{FH} (3), r^{NH} (4) и r^{OH} (5) от кратности связи s^{FH} , полученная с использованием формулы (1) с экспериментальными значениями параметров r_0 и r_{sym}

Важно отметить, что данные зависимости по общему виду и количественным характеристикам аналогичны зависимостям $\Delta r^{\text{XX}}(\Delta r^{\text{XH}})$ ($X = \text{F}, \text{O}, \text{N}$ и Cl), полученным на основании вычисленных параметров r_0 и r_{sym} . Для облегчения восприятия результатов на рис. 6 пунктиром приведены две из четырех "расчетных" кривых, служащие одновременно границами коридора, в котором лежат кривые зависимо-

стей $\Delta r^{\text{XX}}(\Delta r^{\text{XH}})$, отвечающие всем семи рассмотренным мостикам. Из хода этих кривых — как "экспериментальных", так и "расчетных" — следует, что при смещении протона на $0,1 \text{ \AA}$ длина изученных мостиков ХНХ увеличивается всего на $\sim 0,014\text{—}0,019 \text{ \AA}$.

Таким образом, можно заключить, что основанное на количественном критерии определение "квазисимметричная водородная связь" в одинаковой степени применимо к фрагментам FHF, OHO, NHN и ClNCI. При этом, судя по данным расчета и известных нам экспериментов, квазисимметричные мостики с атомами O, F и Cl присутствуют во многих системах, а с атомами N реализуются весьма редко.

Формула (1) позволяет построить еще одну показательную серию зависимостей, представив длины водородного мостика и каждой из его связей как функции кратности (s^{XH}) одной из них. В качестве примера рассмотрим такие зависимости (с экспериментальными параметрами r_0 и r_{sym}) для содержащих неэквивалентные связи фрагментов — FHN и FHO (рис. 7). Отличие этих зависимостей друг от друга, а также от аналогичных зависимостей, описывающих рассчитанные мостики OHN и OHCl (см. [11]), носит чисто количественный характер. Примечательно, что всегда во фрагменте ХНУ со связями равной кратности протон 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. Кратности связей в самом коротком мостике ХНУ заметно (на $0,079\text{—}0,137$) отличаются от величины 0,5.

Следует особо подчеркнуть примерное постоянство длины водородного мостика при смещении центрального протона*, достигающем $\sim 0,2\text{—}0,3 \text{ \AA}$, т.е. в широком диапазоне значений кратности связи. Так, фрагменты ХНУ, расстояние между тяжелыми атомами в которых менее чем на $0,1 \text{ \AA}$ превышает минимально возможное, реализуются при $0,065 \pm 0,010 < s^{\text{XH}} < 0,84 \pm 0,04$. При этом длина каждой из связей фрагмента изменяется во всех изученных случаях на одну и ту же величину: $0,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Аналогичным свойством (судя по результатам, полученным с использованием "экспериментальных" и "расчетных" значений r_0 и r_{sym}) обладают и мостики ХНХ. В интервале кратности связи $0,10 \pm 0,02 < s^{\text{XH}} < 0,90 \pm 0,02$ (при вариации расстояний r^{XH} на $0,45 \pm 0,04 \text{ \AA}$) их длина остается $\leq 2r_{\text{sym}} + 0,1 \text{ \AA}$.

ВЫВОДЫ

Формула (1) адекватно воспроизводит зависимости между измеренными методом нейтрографии или рассчитанными методом функционала плотности длинами связей близких к линейным водородных мостиков, в состав которых входят атомы O, N, F и Cl. Она одинаково кор-

* В гетеромостиках рассматривается смещение протона из положения, соответствующего минимальному расстоянию r^{XY} .

ректно описывает соотношение между параметрами Н-связанных фрагментов ХНХ и ХНУ в нейтральных, положительно и отрицательно заряженных системах.

Полученные с использованием этой формулы зависимости $r^{XX}(r^{XH})$ и $r^{XY}(r^{YH})$ позволяют, зная длину любого водородного мостика, образованного атомами О, N и F, найти положение его центрального протона.

Определение "квазисимметричная водородная связь", в основу которого положена практическая инвариантность длины, а значит, и свойств мостика ХНХ при смещении протона на 0,05—0,10 Å, применимо к фрагментам ОНО, FHF, NHN и CINC1.

Длина водородного мостика 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь – М.: Мир, 1964. [*Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond. Ed. Pauling L. – San Francisco, London: Freeman, 1960.*]
2. Белл Р.П. Протон в химии. – М.: Мир, 1977. [*Bell R.P. The Proton in Chemistry, 2nd ed. – London: Chapman and Hall, 1973.*]
3. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д. и др. // Успехи химии. – 1995. – **64**, № 10. – С. 963.
4. Кислина И.С., Сыроева С.Г., Либрович Н.Б. // Хим. физика. – 1999. – **18**, № 2. – С. 51.
5. Либрович Н.Б., Кислина И.С. // Кинетика и катализ. – 2002. – **43**, № 1. – С. 56.
6. Файнзильберг А.А., Фурин Г.Г. Фтористый водород как реагент и среда в химических реакциях – М.: Наука, 2008.
7. Olah G.A., Nojima M., Kerekes I. // *Synthesis*. – 1973. – P. 786.
8. Юхневич Г.В. // Кристаллография. – 2010. – **55**, № 3. – С. 412. [*Crystallogr. Rep. – 2010. – 55, N 3. (Engl. Transl.)*]
9. Юхневич Г.В. // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 2. – С. 212. [*Crystallogr. Rep. – 2009. – 54, N 2. – P. 184. (Engl. Transl.)*]
10. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1063.
11. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 5. – С. 846.
12. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. Структура и химическая связь – М.: Атомиздат, 1978.
13. Мороз Н.К. Исследование Н-связи методом ЯМР: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук – по докладу. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2001.
14. Dyke T.R., Howard B.J., Klemperer W. // *J. Chem. Phys.* – 1972. – **56**, N 5. – P. 2442.
15. Kawaguchi K., Hirota E. // *J. Mol. Struct.* – 1995. – **352**. – P. 389.
16. Huber K.P., Herzberg G. *Constants of Diatomic Molecules* – N. Y.: Van Nostrand-Reinhold, 1979.
17. Boenigk D., Mootz D. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1988. – **110**, N 7. – P. 2135.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 98 (Revision A.1). – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
19. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 707.
20. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Суховерхов В.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – № 7. – С. 1281.
21. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Тезисы докл. IV конф. "Молекулярное моделирование". – М., 2005. – С. 103.
22. Тараканова Е.Г., Цой О.Ю., Юхневич Г.В. и др. // Хим. физика. – 2008. – **27**, № 9. – С. 32.
23. Кислина И.С., Либрович Н.Б., Майоров В.Д. и др. // Хим. физика. – 2007. – **26**, № 2. – С. 25.