

УДК 571.9

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ДЛИНАМИ СВЯЗЕЙ В ВОДОРОДНЫХ МОСТИКАХ
ОНН И ОНСІ

© 2010 Е.Г. Тараканова, Г.В. Юхневич*

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва**Статья поступила 21 сентября 2009 г.*

Ранее была предложена и успешно опробована при описании экспериментальных данных для фрагментов ОНН формула $e^{-((r^{XН} - r_0^{XН})/b^{XНХ})^{5/3}} + e^{-((r^{YН} - r_0^{YН})/b^{YНУ})^{5/3}} = 1$, характеризующая соотношение между длинами связей в водородных мостиках, образованных разными атомами (XНУ). Здесь $b^{XНХ}$, $b^{YНУ}$ — коэффициенты размерности, однозначно определяемые на основании средних значений длин связей XН, YН в свободных молекулах ($r_0^{XН}$ и $r_0^{YН}$) и длин связей в симметричных водородных мостиках X··Н··Х, Y··Н··Y. В настоящей работе исследована применимость данной формулы для описания зависимости между рассчитанными методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) параметрами фрагментов ОНН и ОНСІ нейтральных, положительно и отрицательно заряженных молекулярных комплексов. Показано, что она хорошо воспроизводит соотношение между длинами связей в близких к линейным водородным мостикам и, следовательно, может использоваться при решении широкого круга задач, в частности, в тех случаях, когда методом РСА локализовать положение центрального протона практически невозможно.

Ключевые слова: водородный мостик, длина Н-связи, квантово-химический расчет.

ВВЕДЕНИЕ

Установление взаимосвязи между параметрами водородных мостиков, образованных как одинаковыми (XНХ), так и разными (XНУ) атомами, представляет интерес для целого ряда областей физики, химии, биологии и т.п. (см., например, 1—5). Знание зависимости между длинами связей таких трехатомных фрагментов, главным образом, необходимо при изучении строения различных молекулярных образований, а также процессов, сопровождающихся переносом протона, например, в тех случаях, когда его положение невозможно определить методом РСА.

В работе [6] был предложен новый способ теоретического описания соотношения между экспериментальными значениями длин ковалентной (r_1) и водородной (r_2) связей в мостиках ОНО, основанный на общепринятых представлениях о том, что кратность связи выражается через ее удлинение в форме обратной экспоненты, а сумма порядков связей r_1 и r_2 на всех этапах переноса протона равна единице. Передающая это соотношение формула

$$e^{-((r_1 - r_0)/b)^{5/3}} + e^{-((r_2 - r_0)/b)^{5/3}} = 1 \quad (1)$$

позволяет описывать зависимость между измеренными методом нейтронографии длинами ковалентной и водородной связей, образующихся в кристаллических структурах, с погрешностью

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

0,005—0,01 Å [6]. При этом важно отметить, что все входящие в нее параметры имеют четкий физический смысл: r_0 — среднее значение длины связи ХН в свободных молекулах; r_{sym} — расстояние $X \cdots H$ в симметричном мостике; степень $5/3$ — найденная из эксперимента константа; b — коэффициент размерности, однозначно определяемый из уравнения $b = (r_{\text{sym}} - r_0)/(\ln 2)^{3/5}$.

Дальнейшее применение формулы (1) показало, что она адекватно воспроизводит соотношение между измеренными межатомными расстояниями в мостиках ННН, а также между рассчитанными методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) длинами связей фрагментов ХНХ (X = O, N, F, Cl) нейтральных, положительно и отрицательно заряженных молекулярных комплексов [7]. Это позволило заключить, что данная формула имеет универсальный характер.

В рамках развития теоретического подхода [6] в работе [8] была предложена и успешно опробована при описании данных, полученных методом нейтронографии для близких к линейным (с углом, равным $170-180^\circ$) фрагментов ОНН, формула

$$e^{-((r_{\text{XH}}^{\text{XH}} - r_0^{\text{XH}})/b^{\text{XHX}})^{5/3}} + e^{-((r_{\text{YH}}^{\text{YH}} - r_0^{\text{YH}})/b^{\text{YHY}})^{5/3}} = 1. \quad (2)$$

Она характеризует зависимость между длинами связей в водородных мостиках, образованных разными атомами (гетеромостиках), и базируется на тех же предположениях и знании тех же молекулярных параметров, что и формула (1). Входящие в выражение (2) коэффициенты размерности b^{XHX} , b^{YHY} определяются, исходя из известных из эксперимента средних значений длин связей ХН и YH в свободных молекулах (r_0^{XH} и r_0^{YH}) и длин связей в соответствующих симметричных водородных мостиках: $b^{\text{XHX}} = (r_{\text{sym}}^{\text{XH}} - r_0^{\text{XH}})/(\ln 2)^{3/5}$, $b^{\text{YHY}} = (r_{\text{sym}}^{\text{YH}} - r_0^{\text{YH}})/(\ln 2)^{3/5}$.

Важно отметить, что в случае фрагментов ХНХ определение "симметричный мостик" является очевидным. В таком мостике, характеризуемом минимальным расстоянием между тяжелыми атомами, равны значения длины связей, их прочности и кратности. В случае же фрагментов ХНУ связи одинаковой длины уже обладают различной теплотой образования. При этом, как показано в работе [8], гетеромостик со связями равной кратности ($s_{\text{XH}} = s_{\text{YH}} = 0,5$) не является самым коротким, а его центральный протон всегда смещен в сторону того из атомов, которому соответствует меньшее значение r_{sym} .

Выражение (2), сводящееся при X = Y к формуле (1), физически обоснованно и имеет общий характер. Поэтому естественно было предположить, что оно позволит воспроизводить соотношения между параметрами близких к линейным фрагментов, образованных произвольными парами атомов X и Y, а также описывать наборы данных, полученных различными методами. Для проверки такого предположения в настоящей работе проведено сравнение рассчитанных методом функционала плотности зависимостей между длинами связей в водородных мостиках ОНН и ОНСІ, входящих в состав нейтральных и заряженных молекулярных комплексов разного строения, с теоретическими описаниями этих зависимостей по формуле (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет оптимальных конфигураций нейтральных и заряженных молекулярных комплексов, параметры фрагментов ОНН и ОНСІ которых использовали при решении поставленной задачи, был выполнен с применением одних и тех же метода и набора базисных функций (B3LYP/6-31++G(d,p)) по программе GAUSSIAN-98 [9]. Некоторые из этих систем были изучены ранее в работах [10—12], не имеющих отношения к предмету данного исследования. Расчеты для большей части молекулярных комплексов, геометрические характеристики которых были проанализированы, приведены в настоящей работе. Значения полной энергии этих устойчивых гетероассоциатов, а также длины связей и углы их водородных мостиков приведены в таблице.

Первый из полученных таким образом наборов данных содержит параметры 15 фрагментов ОНН нейтральных, положительно и отрицательно заряженных молекулярных комплексов, перечисленных в таблице, и 7 мостиков ОНН в дисольватах протона, рассмотренных в работе [10]. Второй набор состоит из длин связей в 27 фрагментах ОНСІ систем, приведенных в таблице, и в 10 водородных мостиках, принадлежащих гетероассоциатам $(\text{DMFA})_m \cdot (\text{HCl})_n$ ($m = 1, 2$,

Рассчитанные значения полной энергии (E , ат. ед.) молекулярных комплексов, содержащих мостики $\text{OH}\cdots\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{N}, \text{Cl}$), длин связей r^{OH} и r^{YH} (Å) и углов α^{XHY}

Молекулярный комплекс	E	r^{OH}	r^{YH}	α^{XHY}
$(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	-342,272755	2,060	1,020	163
$(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{HCOOH}$	-359,521179	2,079	1,022	174
$(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{HCOOH}$	-302,944339	2,104	1,023	160
$(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-342,494996	2,010	1,026	178
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3$ (МНА)*	-568,936523	1,697	1,055	179
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3$ (ПНА)**	-568,934179	1,660	1,061	178
$(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH})^-$	-171,706598	1,710	1,063	174
$(\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^-$	-132,398546	1,670	1,077	173
$((\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O})^-$	-211,017237	1,599	1,083	174
$(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{HCOOH}$	-359,521179	1,046	1,596	175
$(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{HCOOH}$	-302,944339	1,038	1,628	176
$(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	-342,272755	1,028	1,660	175
$(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-342,494996	1,006	1,745	176
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-133,013709	0,981	1,930	171
$\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-209,207697	0,971	2,079	179
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$	-537,249208	1,840	1,309	179
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{HCl}$	-576,550937	1,768	1,318	178
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{HCl}$	-615,872699	1,758	1,319	177
$\text{HCONH}_2 \cdot \text{HCl}$	-630,727647	1,698	1,335	168
$(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{HCl})_3$	-1535,320883	1,520	1,374	179
$\text{HCONH}_2 \cdot (\text{HCl})_3$	-1552,348755	1,463	1,395	174
$(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{HCl})_2$	-1150,962861	1,450	1,400	179
$(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}^+ \cdot \text{HCl}$	-614,005813	1,168	1,609	178
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{HCl})_3$	-1574,624712	1,153	1,617	177
$\text{HCONH}_2 \cdot (\text{HCl})_4$	-2013,158038	1,134	1,650	173
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO} \cdot (\text{HCl})_3$	-1630,976126	1,120	1,664	174
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{HCl})_3$	-1613,948497	1,115	1,675	176
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$	-576,859650	1,076	1,779	179
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO} \cdot (\text{HCl})_4$	-2091,786948	1,059	1,799	170
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{HCl}$	-537,535540	1,038	1,902	180
$(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-692,635116	1,024	1,914	176
$(\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HCONH}_2)^- \text{***}$	-706,612996	1,024	1,933	178
$(\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HCONH}_2)^- \text{****}$	-706,649752	1,031	1,936	170
$(\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCHO})^-$	-785,233003	1,021	1,944	177
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{HCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	-786,156362	1,002	2,037	172
$(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{HCl}$	-616,174577	1,000	2,080	170
$(\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl})^-$	-613,191037	0,996	2,129	165
$(\text{OH} \cdot \text{HCl})^-$	-536,732579	0,992	2,185	165
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{HCl})_3$	-1613,948497	0,978	2,263	174
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{HCl})_3$	-1574,624712	0,978	2,276	174
$(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{HCl})_2$	-1150,962861	0,974	2,345	171
$(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{HCl})_3$	-1535,320883	0,973	2,377	172

Примечание. Одной звездочкой помечен метанитроанилин (МНА), двумя звездочками — паранитроанилин (ПНА), тремя и четырьмя звездочками помечены два конформера отрицательно заряженного гетероассоциата $(\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HCONH}_2)^-$, в которых атом кислорода группы OH взаимодействует с атомами водорода молекулы HCONH_2 , входящими в состав групп NH_2 и HCO соответственно.

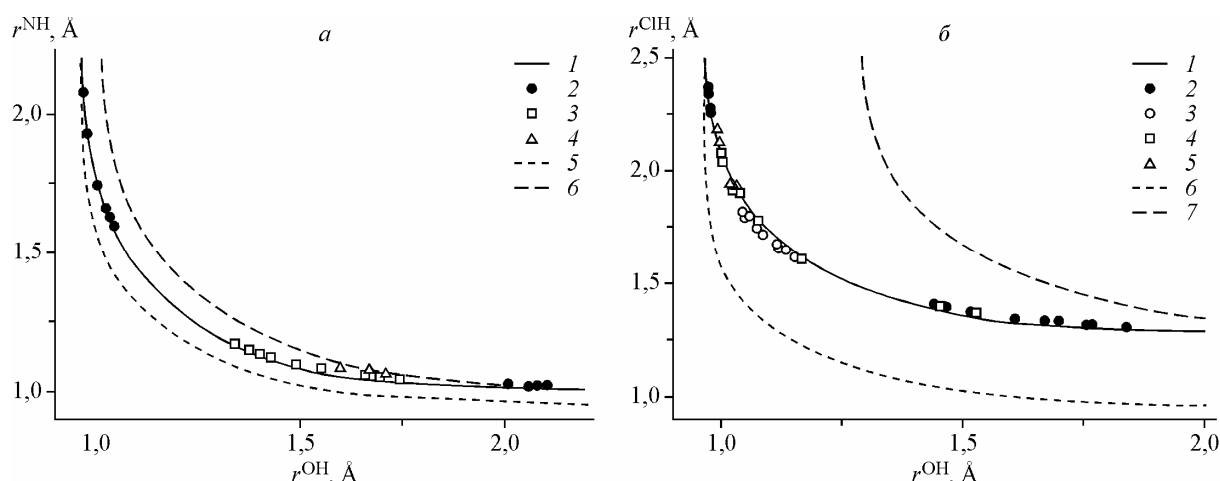


Рис. 1. Зависимость между рассчитанными значениями длин связей в мостиках ОНН (а) и ОНСІ (б). Для (а): 1 — теоретическая кривая, заданная формулой (2), 2 — результаты, полученные для нейтральных, 3 — для положительно заряженных, 4 — для отрицательно заряженных молекулярных систем. Теоретические кривые, заданные формулой (1): 5 — для мостика ОНО, 6 — для мостика ННН. Для (б): 1 — теоретическая кривая, заданная формулой (2), 2 и 3 — результаты, полученные для нейтральных гетероассоциатов, в которых соответственно не произошел и произошел перенос протона от одной молекулы к другой, 4 — данные, полученные для положительно заряженных, 5 — для отрицательно заряженных молекулярных систем. Теоретические кривые, заданные формулой (1): 6 — для мостика ОНО, 7 — для мостика СІНСІ

$n = 1-4$) [11, 12]. Переходя к анализу этих результатов, отметим, что если в случае экспериментально изученных фрагментов ОНО [6], ННН [7] и ОНН [8] близкими к линейным считали мостики, изгиб которых не превышал 10° , то в случае расчетных данных — мостики с углами $160-180^\circ$ [7]. Такой критерий, предложенный и обоснованный в работе [7], оправдал себя, поэтому он был использован и в настоящем исследовании.

Наборы данных для фрагментов ОНН и ОНСІ представлены разными символами, отвечающими нейтральным, положительно либо отрицательно заряженным гетероассоциатам, а также молекулярным комплексам, в которых произошел перенос протона, на рис. 1, а и б соответственно. Жирными линиями (кривые 1) на этих рисунках изображены зависимости $r^{\text{NH}}(r^{\text{OH}})$ и $r^{\text{ClH}}(r^{\text{OH}})$, полученные для каждого из изучаемых мостиков по формуле (2). Входящие в нее величины r_0 и r_{sym} были найдены и успешно применены при описании соотношений между параметрами фрагментов ОНО, ННН и СІНСІ в работе [7]: $r_0^{\text{OH}} = 0,965$, $r_{\text{sym}}^{\text{OH}} = 1,200$; $r_0^{\text{NH}} = 1,010$, $r_{\text{sym}}^{\text{NH}} = 1,300$; $r_0^{\text{ClH}} = 1,287$, $r_{\text{sym}}^{\text{ClH}} = 1,582 \text{ \AA}$. При этом было показано, что для адекватного предсказания взаимосвязи между вычисленными параметрами водородных мостиков желательно, чтобы точность задания величин r_0 и r_{sym} была не ниже $0,005 \text{ \AA}$.

Из рис. 1 видно, что аналитическое выражение (2) хорошо воспроизводит результаты квантово-химического расчета не только при образовании относительно слабых водородных связей, но и в случае достаточно сильных взаимодействий ($r^{\text{OH}} \sim 1,15$, $r^{\text{NH}} \sim 1,6$, $r^{\text{ClH}} \sim 1,6 \text{ \AA}$). Приведенные данные убедительно свидетельствуют о том, что длины связей фрагментов ОНН и ОНСІ, принадлежащих нейтральным, положительно и отрицательно заряженным молекулярным комплексам, подчиняются одним и тем же (или очень близким) зависимостям. Расчет гетероассоциатов $(\text{DMFA})_2 \cdot (\text{HCl})_n$ ($n = 2-4$), $\text{DMFA} \cdot (\text{HCl})_n$ ($n = 3, 4$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{HCl})_3$, $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{HCl})_3$ и $\text{HCONH}_2 \cdot (\text{HCl})_4$ показал, что эта формула справедлива также для мостиков ОНСІ, в которых произошел перенос протона от одной молекулы к другой (см. рис. 1, б и таблицу). Следует отметить и тот факт, что во всем изученном диапазоне изменения длин связей ОН, NH и СІН точность, с которой теоретические кривые передают ход исследуемых расчетных зависимостей, оказалась не хуже, чем при рассмотрении фрагментов ОНО, ННН и СІНСІ [7].

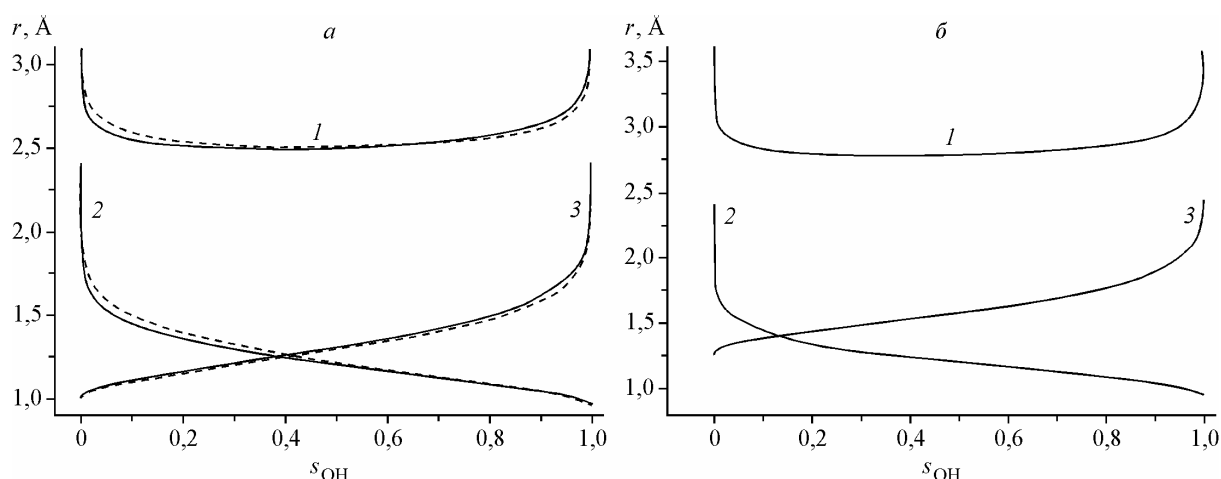


Рис. 2. Зависимости межатомных расстояний r^{ON} (1), r^{OH} (2) и r^{NH} (3) (а) и r^{OCl} (1), r^{OH} (2) и r^{ClH} (3) (б) от кратности связи s_{OH} , полученные с использованием формулы (2) для рассчитанных (сплошные линии) и изученных в работе [8] экспериментальных (штриховые линии) наборов данных

На рис. 1 также представлены результаты, показывающие, как теоретическая кривая, отвечающая мостику ХНУ, соотносится с аналогичными кривыми, построенными для фрагментов ХНХ и УНУ с использованием формулы (1). Так, одна из асимптот каждой кривой, соответствующей гетеромостику, совпадает с асимптотой кривой, характеризующей фрагмент ОНО ($r_0^{\text{OH}} = 0,950 \text{ \AA}$, см. рис. 1, а, б), а другая — фрагмент ННН ($r_0^{\text{NH}} = 1,010 \text{ \AA}$, см. рис. 1, а) или СlНСl ($r_0^{\text{ClH}} = 1,287 \text{ \AA}$, см. рис. 1, б). При этом асимметрия кривой, описывающей зависимость между длинами связей в мостике ХНУ, тем выше, чем больше разность величин r_0^{XH} и r_0^{YH} .

Исходя из аналитического выражения (2), можно представить длины гетеромостика и образующих его связей как функции кратности любой из них. В качестве примера рассмотрим зависимость от кратности s_{OH} величин r^{ON} , r^{OH} , r^{NH} (рис. 2, а) и r^{OCl} , r^{OH} , r^{ClH} (см. рис. 2, б). В случае мостика ОНН рядом с каждой кривой зависимости, полученной на основании результатов квантово-химического расчета, пунктиром приведена кривая аналогичной зависимости, полученная путем анализа и обработки экспериментальных данных (см. [8]). Сопоставление всех трех пар кривых показывает, что ход расчетных зависимостей очень близок к ходу экспериментальных (максимальные расхождения функций, соответствующих одному и тому же значению s_{OH} , составляют $0,05\text{--}0,07 \text{ \AA}$). Таким образом, есть основания полагать, что использованные в настоящей работе метод расчета и набор базисных функций обеспечивают возможность при отсутствии необходимых экспериментальных данных с хорошей точностью оценивать параметры гетеромостиков.

Приведенные на рис. 2 данные позволяют также количественно охарактеризовать особенности строения фрагмента ХНУ, на которых было акцентировано внимание в работе [8]. Центральный протон в мостиках ОНН и ОНСl со связями равной кратности смещен в сторону атома кислорода, так как в обоих случаях ему соответствует меньшее значение r_{sym} : $r^{\text{NH}} - r^{\text{OH}} = 0,1$, а $r^{\text{ClH}} - r^{\text{OH}} = 0,382 \text{ \AA}$. При этом расстояния между тяжелыми атомами указанных мостиков ($r^{\text{NH}} + r^{\text{OH}} = 2,5$, $r^{\text{ClH}} + r^{\text{OH}} = 2,782 \text{ \AA}$) не являются предельно короткими: минимальная длина фрагмента ОНН составляет $2,494 \text{ \AA}$ (при $s_{\text{OH}} = 0,3844$), а фрагмента ОНСl — $2,775 \text{ \AA}$ (при $s_{\text{OH}} = 0,3633$)*. Таким образом, кратности связей в самых коротких гетеромостиках заметно отличаются от величины $0,5$.

* Минимальную длину гетеромостиков по данным рис. 2 (кривые 1) можно оценить лишь приближенно. Точные значения r^{XY} и соответствующей им кратности связи r^{OH} были определены на основании численных данных, по которым строились кривые 1.

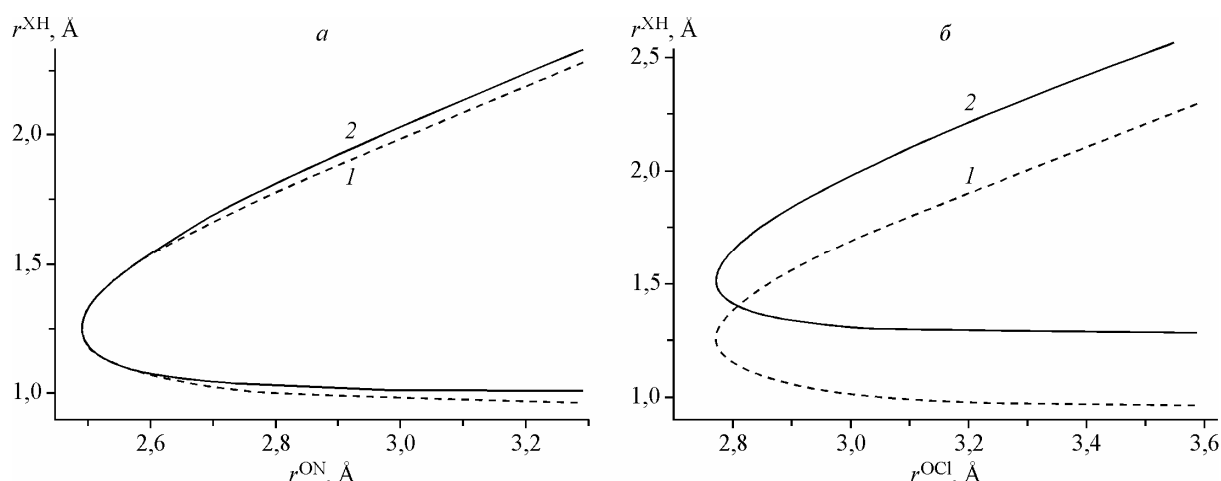


Рис. 3. Зависимость между рассчитанными с использованием формулы (2) значениями длин мостика ОНН и образующих его связей: 1 — r^{OH} , 2 — r^{NH} (а), и мостика ОНСІ и образующих его связей: 1 — r^{OH} , 2 — $r^{\text{СН}}$ (б)

Естественным следствием отмеченных обстоятельств является то, что равенство длин связей ХН и УН наблюдается при еще большем различии величин s_{XH} и s_{YH} (см. рис. 2). Так, протон находится строго в центре фрагмента ОНН ($r^{\text{OH}} = r^{\text{NH}} = 1,247 \text{ \AA}$), когда кратности его связей отличаются на 0,2186 ($s_{\text{NH}} = 0,6093$, $s_{\text{OH}} = 0,3907$)*, а в центре мостика ОНСІ ($r^{\text{OH}} = r^{\text{СН}} = 1,405 \text{ \AA}$), радиусы тяжелых атомов которого различаются еще больше, — при разности кратности связей 0,7287 ($s_{\text{СН}} = 0,8641$, $s_{\text{OH}} = 0,1359$).

Приведенные на рис. 2 данные позволили обнаружить еще один интересный факт. Длина обоих изученных гетеромостиков остается практически постоянной в очень широком диапазоне значений кратности связей. Так, фрагменты ОНН, расстояние $r^{\text{ОН}}$ в которых менее чем на 0,1 Å превышает минимальное, реализуются при $0,0598 < s_{\text{OH}} < 0,8344$. При этом длины обеих связей мостика претерпевают существенные изменения: r^{OH} уменьшается от 1,510 до 1,070 Å, а r^{NH} увеличивается от 1,078 до 1,524 Å (см. рис. 2, а). В случае фрагментов ОНСІ имеет место аналогичная картина. Мостики, расстояние $r^{\text{ОСІ}}$ в которых не превышает 2,875 Å, образуются в интервале значений кратности $0,0549 < s_{\text{OH}} < 0,8101$. Причем инвариантность длины мостика наблюдается при сильном изменении длин его связей: $1,080 \leq r^{\text{OH}} \leq 1,520 \text{ \AA}$, $1,352 \leq r^{\text{СН}} \leq 1,785 \text{ \AA}$ (см. рис. 2, б).

Из этих результатов следует, что определение квазисимметричного водородного мостика, сформулированное для фрагментов ОНО [13], не носит общего характера. Дело в том, что длина фрагмента ОНО "более чувствительна" (по сравнению с мостиками ОНН и ОНСІ) к изменению длин его связей: расстояние $r^{\text{ОО}}$ возрастает на 0,1 Å уже при относительно небольшом смещении центрального атома водорода — на 0,155 Å. Поэтому термин "квазисимметричная водородная связь", подразумевающий практическую инвариантность ее параметров и применимый к мостикам ОНО, характеризуемым смещением протона на 0,05—0,10 Å (см. [8]), в случае гетеромостиков не является правомерным.

Графики зависимости между рассчитанными с использованием формулы (2) значениями длин фрагмента ХНУ и входящих в его состав связей (рис. 3) имеют в первую очередь прикладное значение. Они позволяют в ситуациях, когда из эксперимента можно определить лишь расстояние между образующими водородный мостик тяжелыми атомами (такие ситуации воз-

* При аналогичном анализе экспериментальных данных получается, что протон находится в центре фрагмента ОНН ($r^{\text{OH}} = r^{\text{NH}} = 1,252 \text{ \AA}$), когда кратности его связей отличаются на 0,1566 ($s_{\text{NH}} = 0,5783$, $s_{\text{OH}} = 0,4217$).

можно, например, при исследовании кристаллических систем методом РСА), оценить положение его центрального протона.

Кривые 1 на рис. 3, *a* и *b* отвечают зависимостям $r^{\text{OH}}(r^{\text{ON}})$ и $r^{\text{OH}}(r^{\text{OCl}})$, а кривые 2 — зависимостям $r^{\text{NH}}(r^{\text{ON}})$ и $r^{\text{ClH}}(r^{\text{OCl}})$ соответственно. Найдя ординаты точек, в которых вертикальная прямая с абсциссой, равной длине изучаемого мостика ХНУ, пересекает кривые 1 и 2, можно получить два возможных варианта локализации протона*. Одна пара значений r^{XH} и r^{YH} соответствует ординатам точек, расположенных на верхней ветви кривой 1 и нижней ветви кривой 2, а вторая пара — ординатам точек, принадлежащих нижней ветви кривой 1 и верхней — кривой 2. Во всей области значений r^{XY} , превышающих 2,5 Å для мостиков ОНН и 2,8 Å для мостиков ОНCl, в первой паре связей r^{XH} является ковалентной, а r^{YH} — водородной. Вторая пара связей отвечает обратной ситуации. Для однозначного определения положения центрального протона в каждой конкретной системе необходимо привлекать априорные знания о свойствах образующих ее молекул.

ВЫВОДЫ

Результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что формула (2) позволяет:

— с хорошей точностью описывать зависимость между рассчитанными методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(*d,p*)) параметрами близких к линейным фрагментам ОНН и ОНCl нейтральных, положительно и отрицательно заряженных молекулярных комплексов;

— находить положение центрального протона в водородных мостиках, для которых из эксперимента известно лишь расстояние между тяжелыми атомами.

Из полученных с использованием этой формулы зависимостей $r(s_{\text{OH}})$ следует, что:

— длина изученных гетеромостиков остается практически постоянной (возрастает менее чем на 0,1 Å) в очень широком диапазоне значений кратности связей: $0,055—0,06 < s_{\text{OH}} < 0,81—0,83$. При этом длины обеих связей мостика изменяются на 0,4—0,5 Å;

— термин "квазисимметричная водородная связь", имеющий четкий физический смысл применительно к мостикам ХНХ, в случае гетеромостиков не является правомерным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-00329 и № 08-03-00361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. — М.: Мир, 1964.
2. Brown I.D. // Acta Crystallogr. — 1992. — **B48**. — P. 553.
3. Steiner T., Saenger W. // Acta Crystallogr. — 1994. — **B50**. — P. 348.
4. Alig H., Lösel, Trömel M. // Z. Kristallogr. — 1994. — **209**. — S. 18.
5. Vener M.V., Librovich N.B. // Intern. Rev. Phys. Chem. — 2009. — **28**, N 3. — P. 407.
6. Юхневич Г.В. // Кристаллография. — 2009. — **54**, № 2. — С. 212.
7. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 6. — С. 1063.
8. Юхневич Г.В. // Кристаллография. — 2010. — **55**, № 3. — С. 412.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 98 (Revision A.1). — Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
10. Тараканова Е.Г., Цой О.Ю., Юхневич Г.В. и др. // Хим. физика. — 2008. — **27**, № 9. — С. 32.
11. Тараканова Е.Г., Цой О.Ю., Юхневич Г.В. и др. // Кинетика и катализ. — 2004. — **45**, № 3. — С. 385.
12. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Цой О.Ю. и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 1. — С. 18.
13. Кислина И.С., Либрович Н.Б., Майоров В.Д. и др. // Хим. физика. — 2007. — **26**, № 2. — С. 25.

* Строго говоря, для нахождения положения центрального протона в мостике ХНУ достаточно иметь одну из рассматриваемых кривых — 1 или 2. Обе кривые на рис. 3 представлены для большей наглядности и обеспечения возможности сравнения хода зависимостей, отвечающих разным связям.