

УДК 535.375.5:544.144:547.1-316:546.027

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ СИЛЬНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
O—H···O И N—H···O В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ****Ю.А. Галкина^{1,2}, Н.А. Крючкова¹, М.А. Вершинин¹, Б.А. Колесов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: Kolesov@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 1 декабря 2016 г.

С доработки — 13 января 2017 г.

Работа посвящена установлению зависимости частот колебаний сильных водородных связей O—H···O и N—H···O для диагностики самих связей. С этой целью измерены спектры КР большого числа различных кристаллов, обычных и дейтерозамещенных, характеризующихся наличием сильных связей O—H···O и N—H···O, проведен квантово-химический расчет для одного из соединений. Построена зависимость частоты валентного колебания O—H от расстояния O···O, отличающаяся от ранее известной для коротких контактов O···O. Обсуждаются механизмы значительного уширения полосы колебания O—H в сильных водородных связях O—H···O. Приводятся различные зависимости частоты колебания N—H в связях N—H···O и обсуждаются причины этого разнообразия.

DOI: 10.15372/JSC20170508

Ключевые слова: спектры КР, сильные водородные связи, квантово-химический расчет, изотопозамещение.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно рекомендации IUPAC, водородная связь X—H···Y определяется как взаимодействие между атомом водорода молекулы или молекулярного фрагмента X—H, где X более электроотрицателен, чем H, и атомом или группой атомов другой молекулы (или той же самой для внутримолекулярной водородной связи) [1]. Поскольку и донор (т.е. X—H), и акцептор (Y) водородной связи валентно насыщены, связь, как правило, осуществляется за счет неподеленной пары акцептора (в некоторых случаях π -орбитали акцептора). Так как атомы X и H объединены ковалентной связью, соответствующая связующая молекулярная орбиталь оказывается занятой, и электронная плотность неподеленной пары акцептора при образовании водородной связи распространяется на разрыхляющую орбиталь X—H. По этой причине расстояние в паре X—H и частота валентного колебания X—H находятся в очень сильной зависимости от прочности водородной связи: чем сильнее водородная связь, тем меньше частота валентного колебания X—H. Широкий диапазон энергий водородной связи определяется тем, насколько сильным является родство атома X к электрону, насколько охотно неподеленная пара акцептора Y участвует в образовании связи, как сильно поляризована связь X—H и т.д. Кроме того, в настоящее время стало понятным, что, наряду с ковалентным связыванием посредством неподеленной пары, кулоновское и дисперсионное взаимодействие между донором и акцептором также вносит вклад в энергию связи. Однако только ковалентная составляющая водородной связи является направленной и, следовательно, отвечает за структуру молекулярных органиче-

ских кристаллов, льда, жидкой воды, биологических объектов. Это, возможно, основное свойство водородной связи определяет ее роль в окружающем мире.

Представленные характеристики водородной связи позволяют, не подвергая сомнению формулировку IUPAC, приведенную выше, дать еще одно, более компактное определение: *водородная связь есть слабая химическая связь между валентно-насыщенной ХН группой одной молекулы и валентно-насыщенным атомом Y другой (или той же самой).*

Валентные колебания O—H и N—H слабых и средних водородных связей O—H \cdots O и N—H \cdots O приходятся на область частот 3600—3000 см⁻¹ (O—H \cdots O) и 3500—3000 см⁻¹ (N—H \cdots O), обнаруживают, как правило, заметные интенсивности и сравнительно небольшие полуширины в спектрах КР, что делает отнесение этих линий вполне определенным. Положение существенно ухудшается при переходе к сильным связям. Полосы колебаний резко уширяются, а их пиковая интенсивность может оказаться крайне низкой, близкой к нулю. Настоящая работа посвящена установлению зависимости спектральных свойств сильных водородных связей O—H \cdots O и N—H \cdots O для диагностики самих связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры КР регистрировали на спектрометре LabRAM HR Evolution, Horiba, оборудованном многоканальным CCD-детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектры возбуждались линией 488 нм Ar⁺-лазера мощностью около 1 мВт на поверхности образца. Спектры при всех температурах получены в геометрии обратного рассеяния с использованием микроскопа и диаметром пятна лазерного света на поверхности образца около 2 мкм. Спектральное разрешение спектрометра устанавливали в диапазоне 1,3—3,7 см⁻¹. При измерении температурной зависимости монокристалл исследуемого соединения вдавливали в металлический индий, размещенный на хладопроводе гелиевого криостата (ARS Optical Cryostat DE210AF-GMX-20-OM). Стабильность температуры лучшая, чем 0,1°, поддерживали температурным контроллером криостата.

Для получения соединений использовали коммерчески доступные реактивы квалификации ХЧ: NaHCO₃, Na₂C₂O₄, EDTA, NTA, (CH₃)₂AsOOH, C₆H₅COOH. H₂C₂O₄ получали нагреванием H₂C₂O₄·2H₂O при температуре 100 °С в вакууме в течение суток. КН(CH₂COO)₂ получали по следующей методике. Стехиометрические навески янтарной кислоты и карбоната калия по отдельности растворяли в небольшом объеме этилового спирта. Кислоту растворяли при нагревании. Растворы сливали и упаривали примерно на 2/3, затем переливали в фарфоровую чашку и упаривали почти досуха. Выпавший осадок отфильтровывали через фильтр Шотта и высушивали на воздухе. Полученный порошок использовали для снятия спектров и дальнейшего дейтерирования. Дейтерирование проводили следующим способом. Навеску КН(CH₂COO)₂ растворили в ~2 мл тяжелой воды (D₂O), кипятили и упаривали досуха на воздухе. Остальные вещества (КНС₂O₄, КН(C₆H₅CH₂COO)₂, КН(C₆H₅COO)₂) получали по аналогичной методике. Монокристаллы N₂H₅HC₂O₄ для измерения температурной зависимости спектров были получены перекристаллизацией порошка соли из этанола.

Структуры всех соединений взяты из Кембриджского банка структурных данных.

Квантово-химический расчет электронного строения и колебательного спектра соединения с сильной водородной связью O—H \cdots O проводили с использованием программного комплекса Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. [2] методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [3, 4]. Используемый базис M6-31G+* [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водородная связь O—H \cdots O. А. Новак [6] установил зависимость частоты валентного колебания ν_{OH} от расстояния $R_{O\cdots O}$ в водородной связи O—H \cdots O (рис. 1). Зависимость демонстрирует исключительно сильное изменение ν_{OH} : от 3500 до 700 см⁻¹. Именно эта зависимость долгое время делала колебательную спектроскопию (главным образом ИК поглощение) основным методом исследования свойств водородной связи. На кривой можно условно выделить три

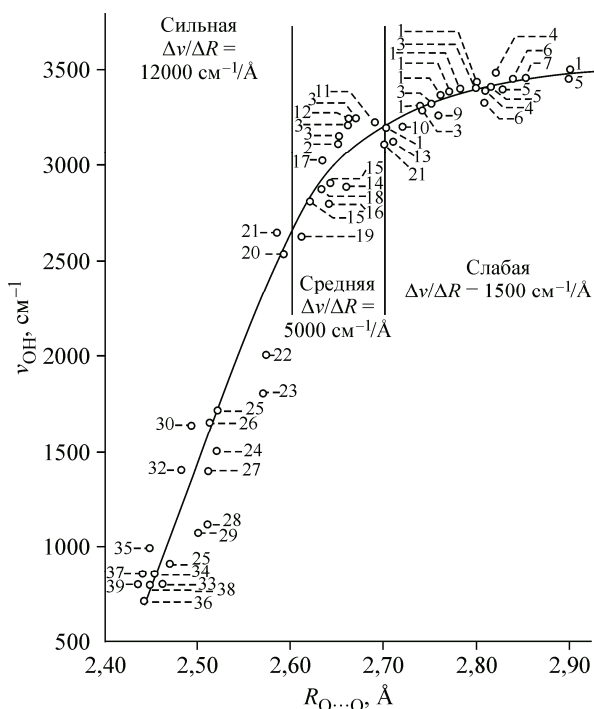


Рис. 1. Зависимость частоты валентного колебания $\nu_{\text{O-H}}$ от расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ для связи $\text{O-H}\cdots\text{O}$ [6]: точки 1–6 — гидраты солей, 7 — дигидрат щавелевой кислоты, 8 и 9 — льды

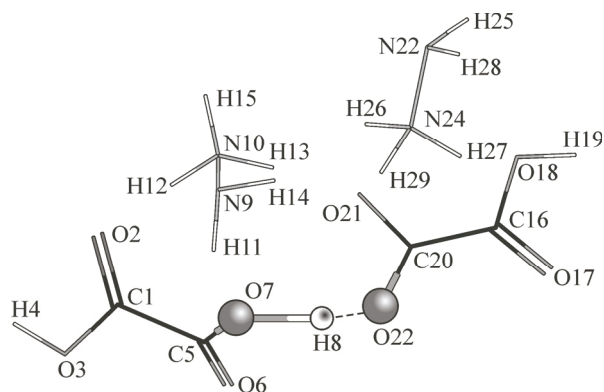


Рис. 2. Фрагмент структуры гидрооксалата гидразина $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$. Представленную нумерацию атомов использовали при квантово-химическом расчете

участка, различающиеся наклоном $\Delta\nu/\Delta R$ и относящиеся к слабой, средней и сильной водородной связи.

Тем не менее достоверность зависимости, представленной Новаком, вызывает очень сильные сомнения в области сильных водородных связей, т.е. для частот O-H колебаний менее $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$. Об этом говорят как многочисленные экспериментальные данные, полученные в последние годы, так и то обстоятельство, что проявление сильных водородных связей $\text{O-H}\cdots\text{O}$ в колебательных спектрах крайне неоднозначно. Очень часто связь вообще не фиксируется как отдельная полоса ни в ИК, ни в КР спектрах по неизвестной причине. Следовательно, необходима серьезная спектральная аргументация при определении частот колебаний сильных связей $\text{O-H}\cdots\text{O}$.

Для проверки зависимости Новака были получены КР спектры более десяти соединений (порошков) с водородными связями $\text{O-H}\cdots\text{O}$, в которых расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ менее $2,6 \text{ \AA}$, что предполагает наличие сильной связи. При выборе соединений предпочтение отдавалось тем, что уже использовались Новаком для построения зависимости, приведенной на рис. 1. Из всех полученных спектров были отобраны те, в которых присутствовала полоса, позволяющая с большой вероятностью отнести ее к O-H -колебаниям $\text{O-H}\cdots\text{O}$. После этого было проведено дейтерирование отобранных соединений для подтверждения отнесения полосы колебания O-H .

В качестве примера на рис. 2 приведена структура гидрооксалата гидразина $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$, а на рис. 3 — спектр этого соединения и его дейтерозамещенного аналога. Можно видеть, что широкая полоса 2657 cm^{-1} в спектре $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$ смещается до 2052 cm^{-1} в спектре дейтерированного соединения, что в большой степени соответствует ожидаемому результату для колебания водородной связи (истинное значение ν_{OH} и величина изотопного смещения будут обсуждаться ниже). Для структуры, представленной на рис. 2, был проведен квантово-химический расчет. При оптимизации геометрии длина связи $\text{O7-O22} = 2,457 \text{ \AA}$ была зафиксирована.

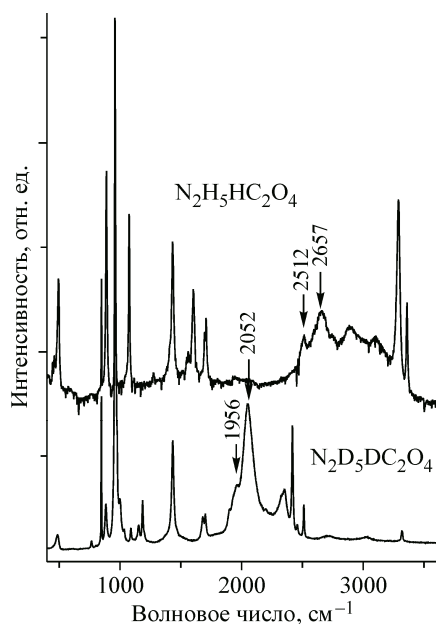


Рис. 3. КР спектры гидрооксалата гидразина $N_2H_5HC_2O_4$ и $N_2D_5DC_2O_4$. Расстояние $O \cdots O = 2,457 \text{ \AA}$

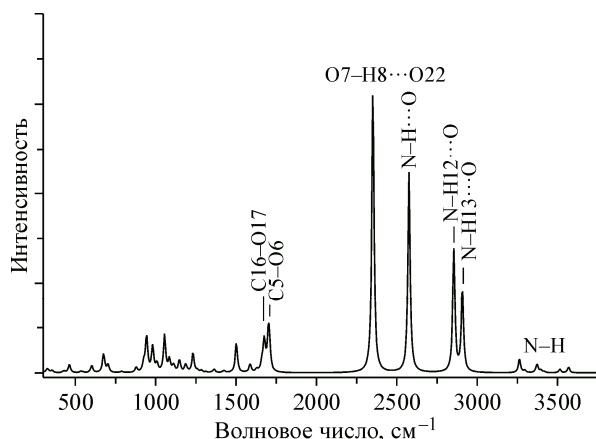


Рис. 4. Рассчитанный спектр гидрооксалата гидразина $N_2H_5HC_2O_4$. Контуры линий аппроксимировали лоренцевой формой, амплитуды пропорциональны изменению дипольного момента

Теоретический колебательный спектр в диапазоне $300\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ представлен на рис. 4. Частота валентных колебания $O\text{--}H$ сильной водородной связи $O\text{--}H \cdots O$ оказалась равной 2548 см^{-1} при наблюдаемой в эксперименте 2512 см^{-1} (см. рис. 3).

Результаты измерений частоты колебания $O\text{--}H$ сильных связей $O\text{--}H \cdots O$ в других соединениях, проведенные по той же схеме, суммированы на рис. 5. Оказалось, что зависимость ν_{OH} от расстояния $R_{O \cdots O}$ в области коротких $O \cdots O$ контактов существенно отличается от той, что была предложена Новаком. Эта новая зависимость представляется реалистичной с точки зрения особенностей сильных водородных связей, которые необходимо рассмотреть более подробно.

В самом деле, зависимость, построенная Новаком (см. рис. 1), может выполняться лишь в предположении, что механизм формирования частоты колебания $O\text{--}H$ один и тот же как для слабой, так и сильной водородной связи. В этом гипотетическом случае $\nu_{O\text{--}H}$ должна монотонно уменьшаться во всем диапазоне расстояний $O \cdots O$, т.е. так, как показано на рис. 1. Однако это предположение вряд ли можно считать оправданным. Если в слабой связи частота $\nu_{O\text{--}H}$ определяется ковалентной составляющей $O\text{--}H$, а дополнительное взаимодействие $H \cdots O$ является небольшим возмущением, то сильная связь в пределе переходит в симметричную $O \cdots H \cdots O$. Это означает, что при сближении донора и акцептора ослабление связи $X\text{--}H$ сопровождается усилением $Y \cdots H$. Образование симметричной связи $O \cdots H \cdots O$ должно привести к изменению всех химических взаимодействий по схеме, показанной на рис. 6.

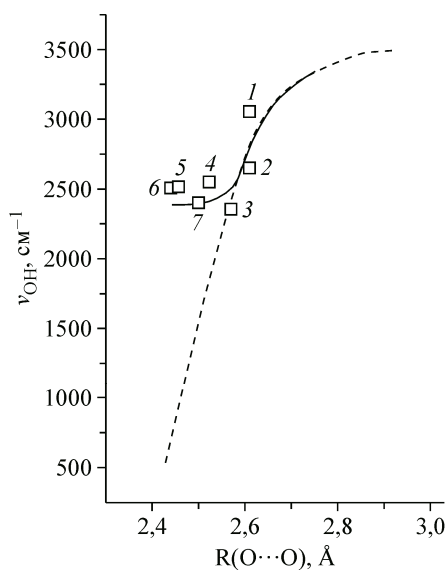


Рис. 5. Исправленная зависимость частоты валентного колебания $\nu_{O\text{--}H}$ от расстояния $O \cdots O$ в области сильных связей $O\text{--}H \cdots O$ (сплошная кривая), зависимость Новака (штриховая): $NaHCO_3$ (1), C_6H_5COOH (2), $(CH_3)_2AsOOH$ (3), KHC_2O_4 (4), $N_2H_5HC_2O_4$ (5), $KH(CH_2COO)_2$ (6), KDP (7)

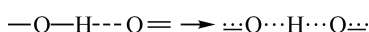


Рис. 6. Качественная схема образования сильной водородной связи.

Двойная штриховая прямая на фрагменте справа подчеркивает силу образующейся симметричной связи

Если в слабой Н-связи донорный атом кислорода имеет одинарную связь с ближайшим соседом в молекуле (чаще всего с атомом углерода), а акцепторный кислород — двойную, то в предельной симметричной Н-связи оба атома кислорода должны стать идентичными с соответствующим переформатированием взаимодействия с соседними атомами так, как показано на рис. 6. При этом, конечно, исходное ковалентное взаимодействие $\text{X}-\text{H}$ ослабевает до состояния $\text{X}\cdots\text{H}$, но появляется дополнительное взаимодействие $\text{H}\cdots\text{Y}$, по силе идентичное связи $\text{X}\cdots\text{H}$ в конечном (симметричном) состоянии. При этом оба последних взаимодействия должны быть слабее, чем $\text{X}-\text{H}$, но сильнее, чем $\text{H}\cdots\text{Y}$ для слабой водородной связи $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$. Другими словами, если в слабой связи колебание атома водорода определяется одной пружиной жесткости f , характеризующей ковалентную связь $\text{O}-\text{H}$, то в сильной — двумя идентичными пружинами, жесткость каждой из которых должна стремиться к $f/2$. В предельном случае частота колебания атома водорода может не на много отличаться от той, что характерна для слабой связи. Это обстоятельство и препятствует установлению низких значений частот $\nu_{\text{O}-\text{H}}$, как предполагает зависимость на рис. 1.

Еще одной особенностью полос колебаний сильных связей в КР спектрах — их значительная, до 200 см^{-1} , полуширина и чрезвычайно низкая пиковая интенсивность, что часто затрудняет нахождение полосы в спектре. Ширина моды обратно пропорциональна времени жизни возбужденного колебательного состояния и для водородной $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ определяется взаимодействием высокочастотного колебания $\text{O}-\text{H}$ с низкочастотными трансляционными и либрационными модами $\text{O}\cdots\text{O}$. На рис. 7 показана температурная зависимость КР спектра гидрооксалата гидразина $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$ в области колебаний водородной связи.

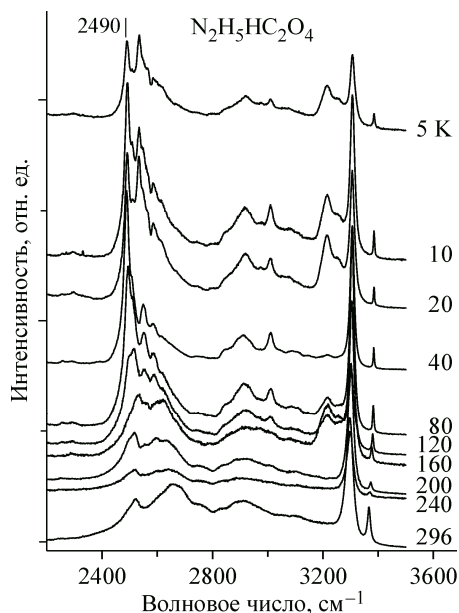


Рис. 7. КР спектры $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$ при различных температурах в области частот колебаний водородной связи

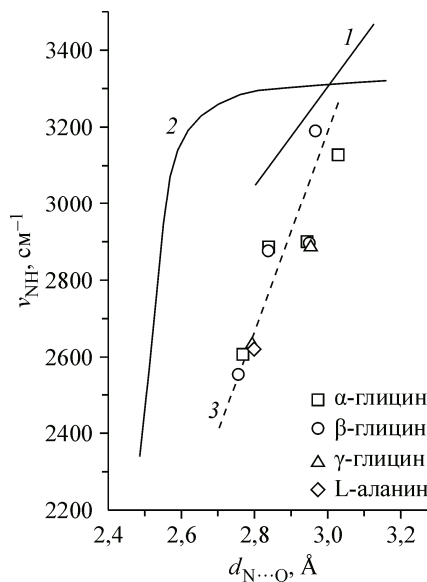


Рис. 8. Зависимость частоты валентного колебания $\text{N}-\text{H}$ в водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ от расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$: $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в соединениях различных типов [7] (1), связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в сопряженных системах [8] (2), $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в кристаллах аминокислот (3). Значения частот для аминокислот взяты из ранних работ одного из авторов (Б.А. Колесов)

Можно видеть, что при низкой температуре спектр сильно изменяется и линия 2490 см^{-1} , широкая и слабая при комнатной температуре, становится самой интенсивной и сравнительно узкой (с полушириной около 20 см^{-1}). К тому же, линия демонстрирует богатую колебательную структуру со стороны высоких частот, представляющую собой спектр второго порядка, состоящий из суммарных колебаний O—H и различных трансляций и деформаций фрагмента —O—H \cdots O=. При повышении температуры все моды перекрываются, образуя широкую бесструктурную полосу. Именно это обстоятельство затрудняет как нахождение в спектре полосы водородносвязанного валентного колебания O—H при комнатной температуре, так и корректное определение положения максимума полосы.

Но это не единственная причина уширения наблюдаемой колебательной полосы. Как видно из рис. 6, при формировании сильной связи оба атома кислорода, донорный и акцепторный, образуют с соседними атомами углерода связь, которую условно можно отнести к полуторной ковалентной. Ожидается, что во многих случаях частота валентных колебаний C—O таких связей окажется в диапазоне $1200\text{—}1500\text{ см}^{-1}$. Это означает, что удвоенные значения частот, т.е. обертоны, будут приходиться на область частот колебаний O \cdots H \cdots O. А поскольку обе полуторные связи C—O оказываются частью фрагмента C—O \cdots H \cdots O—C, то моды их обертонов эффективно модулируют дистанцию O \cdots H \cdots O и становится высокой вероятность образования резонанса по типу Ферми.

Принято считать, что частота колебания атома водорода должна смещаться в $2^{1/2} = 1,41$ при дейтерировании. Однако, как следует из рис. 3, реальное смещение частоты колебания на $150\text{—}170\text{ см}^{-1}$ меньше теоретически ожидаемого. Часть этого несоответствия покрывается тем, что на самом деле при подсчете изотопного сдвига частоты колебания нужно учитывать изменение не массы водорода, а приведенной массы μ_{OH} . Следовательно, коэффициент смещения 1,41 должен быть заменен на 1,37. Еще одним эффектом, уменьшающим реальный изотопный сдвиг, является изменение амплитуды колебаний атомов при изменении их массы. Среднеквадратичные отклонения $\delta q(0)$ для нулевых колебаний пары O—H и O—D, соответствующих экспериментальным данным, уменьшается на $0,009\text{ \AA}$ при замещении водорода на дейтерий. Этот эффект, незначительный для слабой H-связи, может оказаться существенным при сильной водородной связи.

Водородная связь N—H \cdots O. Несмотря на большое значение водородных связей N—H \cdots O в биологических системах, их свойства установлены еще недостаточно полно.

Известная до недавнего времени зависимость частоты ν_{NH} от расстояния N \cdots O [7] оказалась существенно более слабой, чем аналогичная зависимость для связи O—H \cdots O, показана на рис. 8 прямой 1. Эта зависимость характеризуется наклоном $\chi = \Delta\nu/\Delta R = 1400\text{ см}^{-1}/\text{\AA}$, т.е. даже несколько меньшим, чем для слабой связи O—H \cdots O. Пределы изменения как расстояния N \cdots O, так и ν_{NH} также относительно невелики (см. рис. 8). Приведенная зависимость выполняется для большинства химических соединений различных типов с N—H \cdots O связью, однако в работе [8] было обнаружено, что в соединениях, в которых N—H \cdots O встроена в цепочку сопряженных связей, она становится очень сильной (такая ситуация нередко реализуется для N—H \cdots O, встроеной в ароматическое кольцо).

Этот эффект обычно связывают с тем, что при резонансе сопряженных связей атом водорода вынужден занимать среднее положение между донором и акцептором в N—H \cdots O, что является условием образования сильной связи. На рис. 8 кривой 2 представлена найденная зависимость ν_{NH} от расстояния N \cdots O в водородной связи N—H \cdots O для сопряженных систем [8]. Эта зависимость уже становится похожей на аналогичную для связи O—H \cdots O (см. рис. 1).

Зависимость 2 (см. рис. 8) действительно показывает резкое снижение частоты ν_{NH} при $R_{\text{N}\cdots\text{O}} < 2,6\text{ \AA}$, что ассоциируется с усилением водородного связывания. Однако при $2,6 < R_{\text{N}\cdots\text{O}} < 3,0\text{ \AA}$ частота валентных колебаний N—H в цепочках сопряженных связей не только не ниже, но даже выше частот колебаний ν_{NH} , полученных в работе [7], что не укладывается в предложенную авторами [8] концепцию усиления водородной связи в сопряженных системах. Нако-

нец, в кристаллах аминокислот водородная связь $N-H\cdots O$ обнаруживает еще одну, отличную от 1 и 2, зависимость ν_{NH} от расстояния $N\cdots O$ (см. пунктирная прямая 3, рис. 8). В последнем случае в области значений $R_{N\cdots O}$ 2,8—3,0 Å частота ν_{NH} значительно ниже, чем в двух предыдущих. Таким образом, водородная связь $N-H\cdots O$ в соединениях различного типа демонстрирует совершенно различную функциональную зависимость частоты колебания $N-H$ от расстояния $N\cdots O$. Это делает ее совершенно непохожей на связь $O-H\cdots O$.

Существуют две причины фундаментального различия между водородными связями $O-H\cdots O$ и $N-H\cdots O$. Одна из них, главная, заключается в том, что атом азота, в отличие от атома кислорода, может иметь различную степень окисления в химических соединениях. В самом деле, частота колебаний водородносвязанных $N-H$ должна существенно зависеть от того, в каком зарядовом состоянии находится атом азота, и каждому из этих состояний будет соответствовать своя специфическая зависимость частоты ν_{NH} от расстояния $N\cdots O$. Другая причина, менее очевидная, относится непосредственно к механизму образования водородной связи. Донорные атомы кислорода в $O-H\cdots O$ используют преимущественно p -атомные орбитали для образования связей $O-H$, в то время как донорные атомы азота в $N-H\cdots O$ используют главным образом гибридные sp^n -атомные орбитали для связи с атомом водорода. В последнем случае степень участия s - или p -компоненты будет зависеть от заряда акцепторного атома (т.е. в обоих случаях акцепторного кислорода) [9]. В этом заключается правило Бента [10], согласно которому в водородной связи $X-H\cdots Y$ гибридные орбитали атома X имеют преимущественно s -характер в том случае, когда они направлены на электроположительный заместитель (т.е. Y), и преимущественно p -характер — в случае электроотрицательного заместителя. От характера гибридных орбиталей на связи $X-H\cdots Y$ зависит соотношение радиусов атомов X и водорода и, следовательно, длина связи $X-H$. Так, при s -характере гибридных орбиталей X длина связи $X-H$ уменьшается, а частота колебаний ν_{XH} увеличивается, что приводит к "синему" сдвигу. При p -характере — наоборот.

Еще один пример нестандартного поведения связей $N-H\cdots O$ обнаруживается в кристаллах аминокислот. В этих кристаллах водородная связь $N-H\cdots O$ устанавливается между аминной NH_3^+ и карбонильной COO^- группами соседних цвиттер-ионов, при этом аминная группа заряжена положительно, а карбонильная — отрицательно. Образование цвиттер-ионов в кристалле сопровождается переходом одного протона от группы $COOH$ молекулы к группе NH_2 соседней молекулы. Если положение протона в исходном состоянии является фиксированным и преимущественным (что, однако, пока экспериментально не доказано, поскольку относится к свободной, невзаимодействующей молекуле аминокислоты), то перешедший к NH_2 протон будет тяготеть к "материнскому" атому кислорода, а образующаяся при этом водородная связь $N-H\cdots O$ окажется, возможно, с укороченным расстоянием $N\cdots O$ и низкой частотой колебания $N-H$. Этот эффект действительно наблюдается для одной из четырех связей $N-H\cdots O$ в кристаллах аминокислот, а сама связь названа в работе [11] цвиттер-ионной.

Таким образом, частота ν_{NH} не является хорошим дескриптором силы водородной связи $N-H\cdots O$. В этом и заключается основное отличие связи $N-H\cdots O$ от $O-H\cdots O$. Как уже упоминалось выше, донорный атом кислорода в $O-H\cdots O$ использует преимущественно только p -атомные орбитали для связи с атомом водорода в соединениях любых типов. По этой причине, возможно, зависимость ν_{OH} от $R_{O\cdots O}$ в водородных связях $O-H\cdots O$ является единственной и проявляется в широком диапазоне (см. рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование свойств сильных водородных связей, включая спектральные свойства, еще далеко от завершения. Например, не совсем ясны химические условия возникновения сильных связей как $O-H\cdots O$, так и $N-H\cdots O$. Особенный интерес представляет изучение поведения водородных связей в системах, допускающих протонный таутомеризм. Например, в недавней работе [12] было экспериментально обнаружено, что при низкой температуре в димерах бен-

зойной кислоты потенциал водородной связи $O-H\cdots O$ может трансформироваться от обычного двухъямного (одна потенциальная яма, глубокая, вблизи донорного атома X, другая, мелкая, вблизи акцепторного атома Y) в одноямный, характерный для сильной симметричной связи. До сих пор такой переход рассматривался только теоретически.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – **83**. – P. 1619.
2. Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. – Portland OR. – 2011.
3. Becke A. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
4. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785.
5. Mitin A.V., Baker J., Pulay P. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – **118**. – P. 7775.
6. Novak A. // *Structure and bonding.* – 1974. – **18**. – P. 177 – 216.
7. Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R.E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – **77**. – P. 6480.
8. Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – **122**. – P. 10405.
9. Alabugin I.V., Manoharan M. // *J. Comput. Chem.* – 2007. – **28**. – P. 373.
10. Bent H.A. // *Chem. Rev.* – 1961. – **61**. – P. 275.
11. Kolesov B., Boldyreva E. // *J. Raman Spectr.* – 2010. – **41**. – P. 670.
12. Kolesov B.A. // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2015. – **142**. – P. 320.