

ОБЗОРЫ

УДК 544.27

СЛАБЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ ПРИ АДСОРБЦИИ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ
НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

В.В. Варфоломеева, А.В. Терентьев

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королёва, Россия
E-mail: varf2@ssau.ru

Статья поступила 12 января 2016 г.

С доработки — 29 апреля 2016 г.

В обзоре на примере ароматических спиртов, аминов и тиолов обсуждаются слабые водородные связи $\text{OH}\cdots\pi$, $\text{NH}\cdots\pi$, $\text{SH}\cdots\pi$, $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\text{N}$ при адсорбции нежестких молекул на графитированной термической саже (ГТС). Проанализированы основные теоретические подходы, используемые для описания природы и определения энергии водородной связи, обозначены критерии образования. Методами B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ и молекулярно-статистической теории адсорбции установлены структурно-энергетические параметры конформеров, стабильных в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. Показано, что для соответствия экспериментальных и расчетных значений термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) нежестких молекул принципиальное значение имеет установление точной структуры устойчивых конформеров. Вклад слабых водородных связей в стабилизацию конформеров подтвержден методом нековалентных взаимодействий (NCI).

DOI: 10.15372/JSC20170318

Ключевые слова: слабые водородные связи, нежесткие молекулы, термодинамические характеристики адсорбции, молекулярно-статистический расчет, графитированная термическая сажа, индекс нековалентных взаимодействий (NCI), теория функционала плотности (DFT).

ВВЕДЕНИЕ

В данном обзоре рассматриваются слабые специфические внутри- и межмолекулярные взаимодействия для нежестких молекул, устойчивых в газовой фазе и адсорбированном состоянии. Эти взаимодействия характерны для огромного числа органических веществ, среди которых особо можно выделить ароматические спирты, амины, тиолы, непредельные спирты, аминокислоты и многие другие, включая их производные. В любом классе соединений каждая молекула имеет непрерывный спектр конформаций [1], но практическое значение имеют только самые стабильные из них [2]. Реальная конфигурация зависит от наличия у них разнообразных функциональных групп X—H. При этом атом водорода функциональной группы X—H способен образовывать внутри молекул и между ними мостиковые связи $\text{X—H}\cdots\text{Y}$, соединяясь одновременно с двумя другими атомами (например, X = C, N, O, P, S и Y = O, N, F, S, Se, Te, Cl, Br, I, а также π -электроны различных непредельных систем [3]). Чаще всего соединение происходит с атомами C, O, N, S, Cl [4]. Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Водородная связь характерна, прежде всего, для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в еще

Т а б л и ц а 1

Типичные доноры и акцепторы водородной связи [5, 6]

Водородная связь	Доноры	Акцепторы	Примеры
Слабая	C—H, P—H, S—H, Se—H	Hal, S, Se, π -связь	O—H \cdots π , C—H \cdots O
Средняя (промежуточная)	O—H, N—H	O, N	N—H \cdots O
Сильная	[=O—H] ⁺ , [=N—H] ⁺	[Hal] ⁻ , [—O] ⁻	[H ₂ O \cdots H \cdots OH ₂] ⁺

меньшей степени для хлора и серы. Следует отметить, что соседство электроотрицательных атомов могут оказывать содействие к образованию водородной связи и атомы СН-групп, хотя электроотрицательность углерода и водорода почти одинакова. Считается, что самым обычным донором протонов являются ОН- и NH-группы, реже группы SH и CH. Наиболее типичные атомы и функциональные группы, расположенные к образованию водородной связи, представлены в табл. 1. Кроме того, в качестве доноров и/или акцепторов могут выступать металлы (Mn, Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, ...) и тяжелые инертные газы (Ar, Kr, Xe) [5—7].

Отметим, что соотношение притяжения и отталкивания фрагментов X—H и Y в общем зависит от геометрических параметров молекулы и определяет формирование пространственной структуры. Возможность образования водородной связи надо рассматривать как частный случай химического взаимодействия [3]. То есть, водородная связь не представляет собой какое-то особое химическое взаимодействие, природа которого не проявлялась бы в той или иной мере в других видах химической связи. Вся специфика водородной связи в значительной мере сводится к изменению соотношения притяжения и отталкивания различных частей молекулярной структуры относительно фрагмента X—H \cdots Y. Такой общий подход используется в квантовой химии. Согласно [8], специфика водородной связи заключается не в каких-либо особенностях взаимодействий, а в тех проявлениях, которые связаны, прежде всего, со структурными особенностями таких систем. Для процесса адсорбции специфика проявляется преимущественно в структурно-энергетических характеристиках молекул, стабильных в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. Тезис А.М. Бутлерова "структура определяет свойства" раскрывается с учетом возможности образования водородной связи и ее вклада в свойства конкретного конформера. Соотношение свободных и водородно-связанных конформеров в равновесной смеси зависит от разности их энергий. Определить соотношение конформеров можно через энергию Гиббса [1]. Если различия в энергиях двух конформеров обусловлены лишь слабой водородной связью, например, 4 кДж/моль, то при комнатной температуре водородно-связанного конформера в смеси должно быть больше примерно в 8 раз. При слабой водородной связи 12 кДж/моль — больше примерно в 150 раз. Проблематика вопроса заключается в необходимости учета изменения структурно-энергетических параметров молекулы при образовании и разрушении водородных связей, при переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние. Первая часть вопроса связана с оптимизацией геометрических параметров исследуемых молекул в газовой фазе и расчетом ТХА в диапазоне всех возможных внутренних конформационных переходов молекул адсорбата. Вторая часть вопроса связана с определением вклада внутри- и межмолекулярных водородных связей в структурно-энергетические параметры молекулы адсорбата. Сегодня решить этот вопрос можно, используя метод NCI и квантово-химические расчеты.

По типу водородные связи относятся к нековалентным взаимодействиям. Есть все основания полагать, что нековалентные взаимодействия, в частности внутри- и межмолекулярные взаимодействия, в представлении о водородной связи — активная область современных теоретических и экспериментальных исследований [9—15]. Большая значимость нековалентных взаимодействий и недостаточная изученность этой области привели к значительному росту публикаций в ведущих мировых изданиях. Исследования слабых водородных связей отражены в ряде работ. Среди них следует отметить обзорную статью, опубликованную в 2010 г. в *Chemical Reviews* [16], и прошедшую в 2011 г. XIX Международную конференцию "Horizons

in *Hydrogen Bond Research*". По ее результатам в журнале *Physical Chemistry Chemical Physics* вышла серия публикаций "*Weak Hydrogen Bonds — Strong Effects?*", в которых объектом изучения были связи $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\text{N}$, $\text{OH}\cdots\pi$, $\text{NH}\cdots\pi$ и др. Так, в работах [17—21] изучали зависимость энергии межмолекулярной водородной связи (ММВС) от расстояния и направленности. В работах [22, 23] рассматривались вопросы, важные для понимания природы слабых водородных связей.

Всему сказанному выше есть несколько причин. Сегодня признается, что слабые водородные связи играют значимую роль в механизмах большинства промышленных технологий, характеризующихся высокой степенью сложности (например, в химической, парфюмерно-косметической, медицинской и пищевой промышленности, технологии создания новых функциональных материалов и др.). Поэтому особенно важно обращать внимание на такие технологические процессы, как адсорбция, экстракция, хроматография, катализ, перегонка и т.д. Избирательный характер этих процессов определяется химической природой и структурой молекул. Весьма выгодно используют водородную связь для селективного разделения веществ, образующих и необразующих водородные связи [24].

Большая часть работ [25—29] с нежесткими ароматическими молекулами мотивирована их биологической релевантностью. Биологическая активность вещества во многом определяется водородной связью. Она играет большую роль в определении свойств вещества. Особенно важна внутримолекулярная водородная связь (ВМВС). По данным MACCS-II Drug Data Report примерно у 75 % лекарственных соединений есть доноры водородной связи, у 90 % имеется не менее трех акцепторов, а в 95 % молекул не менее двух связей, вокруг которых может происходить вращение [30]. Из-за отсутствия методологической базы для нахождения реальной геометрии нежестких молекул и молекулярных систем до сих пор не решена фундаментальная задача формирования пространственной структуры. Для частных задач широко используют методы компьютерного моделирования [31], основанные на поиске соединений, склонных к образованию ВМВС. Подбор структуры вещества выполняется, как правило, с помощью эмпирических или полуэмпирических методов, которые не учитывают в полной мере влияние геометрии водородно-связанного участка молекулы на энергетические свойства молекулярной системы в целом. Следует отметить, что для понимания структуры и свойств больших молекулярных систем, в частности роли образования ВМВС, важно иметь представление о конформационных изомерах. Приняв за основу строения отдельных фрагментов модельные молекулы, можно получить информацию о структуре сложных по составу макромолекул. Например, известно [32, 33], что 2-фенилэтиламин является самым простым из членов диапазона группы ароматических аминов, которые функционируют в биологических системах как медиаторы. Он служит фундаментальной структурной единицей для многих и очень важных из них. Конформеры с ВМВС играют значимую роль в биологической деятельности 2-фенилэтиламина, его гомологов и изомеров. Настоящая статья акцентирует внимание на разницу реальных структурно-энергетических характеристик нежестких молекул с ВМВС в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. Предложенные авторами в работах [34—36] подходы могут быть использованы в практических расчетах водородно-связанных и свободных молекул, а также молекулярных систем. Они дают возможность детально анализировать состояние соединений в газовой фазе и при адсорбции. Все это будет способствовать поиску корректных потенциалов водородной связи, необходимых для моделирования простых и сложных молекулярных систем, в том числе биологических.

Рассматривая специфические внутри- и межмолекулярные взаимодействия, мы будем анализировать как результаты взаимодействия $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ внутри молекул (Y — π -электронная система бензольного кольца или гетероатом O , N , S), молекул адсорбата с поверхностью адсорбента (Y — π -электронная система ГТС) для стабильных молекулярных систем, находящихся в адсорбционном равновесии, так и причины образования таких систем. Соотношение между образованием и разрывом водородных связей в молекулярных системах в общем будет зависеть от структурных параметров молекул и может сильно различаться для соединений разных классов. Следует также подчеркнуть, что ВМВС имеет ряд особенностей по сравнению с ММВС между

аналогичными фрагментами $X-H\cdots Y$. ВМВС в большинстве случаев нелинейны, так что конфигурация, соответствующая максимальной энергии взаимодействия функциональной группы $X-H$ и π -электронами бензольного кольца адсорбата, не реализуется. Для образования водородной связи необходимо, чтобы расстояние $H\cdots Y$ было меньше $3,0 \text{ \AA}$ [4, 37]. Кроме того, однозначно можно говорить об образовании ВМВС, когда ХН-группа обращена к плоскости бензольного кольца так, что в этом случае образуется прямая линия с направленной связью $X-H\cdots\pi$ к середине связи двух атомов углерода $C_{ipso}-C_{ortho}$ [38—40].

В статье проводится обобщение и анализ имеющихся расчетных и экспериментальных данных о свойствах слабых водородных связей и их влиянии на структурно-энергетические параметры конформеров жестких молекул ароматических спиртов, аминов и тиолов, стабильных в газовой фазе и в адсорбированном состоянии.

ОБЩАЯ КАРТИНА ПРИРОДЫ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И КРИТЕРИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Как отмечено выше, в статье рассматриваются слабые водородные связи. Природа водородной связи до сих пор не раскрыта. Однако исследователи с уверенностью говорят о ее характерных особенностях. Прежде всего, это тот факт, что в данной связи принимает участие атом водорода, уже присоединенный к другому атому. Именно это отличает водородную связь от других видов взаимодействий.

В рекомендациях IUPAC [41] под водородной связью понимают стабилизирующее взаимодействие между атомом водорода молекулы или молекулярного фрагмента $X-H$, в котором X более электроотрицательный, чем H , с атомом или группой атомов в той же или другой молекуле, в которой есть наглядное подтверждение образования связи. Под наглядным подтверждением подразумевается соответствие ряду экспериментальных и теоретических критериев. Другими словами, это определение основано на формальном подтверждении факта возникновения водородной связи, но не затрагивает ее природы.

Первые мысли о том, что водород не "абсолютно одновалентен", появились в конце XIX в. В 1895 г. на заседании отделения химии Русского физико-химического общества Н.Н. Бекетов напомнил, что более десяти лет назад им были высказаны соображения: "Так называемые одноатомные элементы, типическими представителями которых можно признать водород и хлор, принимаются единицею меры при определении атомности других элементов, но из этого никак не следует, что они лишены способности подобно остальным многоатомным элементам вступать в соединение неполным своим сродством и служить подобно другим элементам связующим звеном между двумя элементами". Н.Н. Бекетов полагал, что "в нашатыре и других аммониакальных солях азот остается трехатомным и вступает в связь с хлором через посредство водорода" [42].

М.А. Ильинский высказывал подобные предположения с 1887 г. Он писал: "В некоторых своеобразных молекулярных расположениях атомов, особенно в соединении с азотом и кислородом, атом водорода способен заметно делить свои единицы химического сродства таким образом, что при сохранении теперешних взглядов таким соединениям никак нельзя приписать определенной формулы" [43]. Под "теперешними взглядами" имелась в виду теория абсолютной валентности, господствовавшая в то время. Видные русские и немецкие современники отвергали эту идею. В 1895 г. редактор Журнала русского физико-химического общества Н.А. Меншуткин писал Ильинскому: "Лично я совершенно не разделяю ни Ваших взглядов, ни взглядов Н.Н. Бекетова... Вы употребляете никому неизвестный, а потому не имеющий определения термин *тяготение*, а потому и допускаете, что хотя водород может соединиться лишь с одним одновалентным атомом, но тяготеть может к двум таким атомам. Не могу не повторить, что тут, как и прежде писал, и химическая, и логическая ошибка. Научное обсуждение становится невозможным, раз мы будем вводить новые термины, которым будем давать произвольные определения".

Во второй половине 1895 г. вышла статья А. Вернера [44], автора координационной теории. В ней он предположил, что некоторые молекулы со всеми занятыми валентностями спо-

собны образовывать более сложные молекулярные структуры, например, $O_3M...OH_2$. Об участии водорода в этой работе не сообщалось. Однако поддержка признанного теоретика способствовала выходу статьи Ильинского в Журнале русского физико-химического общества в 1897 г. [45]. В ней он сообщает о способности водорода делить пополам свою валентность между двумя атомами кислорода в молекуле нитрозофенола.

В то же время накапливались экспериментальные данные, ставящие перед исследователями новые вопросы. В 1891 г. В. Нернст отметил, что некоторые соединения с гидроксильными группами бимолекулярны в бензоле, а в водном растворе существуют в виде одиночных молекул [46]. Начиная с 1893 г., К. Ауэрс [47—51] публикует систематические исследования ассоциации различных соединений [52].

С 1902 г. А. Вернер при рассмотрении координационных соединений использовал понятия "Haupt-" и "Nebenvalenzen" (главная и побочная валентность) [53]. В 1912 г. Т.С. Мур и Т.Ф. Уинмилл для описания связи между $(CH_3)_3N$ и $H-OH$ использовали термин "weak union" (слабое объединение) [54].

В 1920 г. была опубликована работа У.М. Латимера и В.Г. Родебуша [55] — студентов Д.Н. Льюиса. Объясняя свойства сильно ассоциированных жидкостей, они, основываясь на точечном формализме Льюиса, дали первую научную трактовку водородной связи, понятную даже в современных терминах [6]: "Свободная пара электронов на одной молекуле воды может быть способна оказать воздействие достаточной силы на водород, удерживаемый парой электронов другой молекулы воды, чтобы связать эти две молекулы..." Такое толкование позволяет сказать, что водородное ядро, располагающееся между двумя октетам, формирует слабую "связь" (weak "bond"). Однако в статье они сами отметили М.Л. Хаггинса, студента лаборатории Льюиса, который первым высказал идею об удерживании водорода между двумя атомами [55]. Это было одно из первых серьезных нарушений в тогда неприкосновенном правиле октета [56]. И в 1923 г. [57] Льюис отметил: "Мне кажется, что самое важное дополнение к моей теории валентности заключается в предложении того, что стало известным как водородная связь", при этом впервые упомянув термин "водородная связь" (hydrogen bond) [58].

Во второй половине 20-х годов XX в. происходило бурное развитие квантовой химии. Новый взгляд на строение атома и химической связи дополнил и расширил октетную теорию Льюиса. В конце 1926 г. Э. Шредингер поручил Ф. Лондону и В. Гайтлеру решить задачу о гомеопольярной химической связи на примере молекулы H_2 [59]. Благодаря их работам [60, 61] стало понятно, что водород может образовывать только одну ковалентную связь. Опираясь на этот факт, Л. Полинг высказал мысль, что водородная связь обусловлена простым электростатическим притяжением [62]. В дальнейшем [63] он предложил электростатическую модель образования водородной связи (рис. 1). Экспериментально эта концепция подтверждалась тем, что прочность водородной связи возрастала с увеличением электроотрицательности атомов X и Y [64].

В рамках электростатической модели производились расчеты энергии водородной связи [65—69] и смещения частоты $\Delta\nu$ валентных колебаний XH-группы [70, 71]. Однако модель была не в состоянии дать правильные предсказания длин водородной связи, увеличения полярности молекулы и интенсивности полос поглощения XH-группы, а также другие свойства. Кроме того, выяснилось [37, 72], что электростатический взгляд на природу водородной связи чрезмерно упрощен. Недостаток любой электростатической модели заключается в пренебрежении перекрыванием волновых функций взаимодействующих молекул и делокализацией валентных электронов. Вследствие этого оказывается невозможным корректный учет перераспределения валентной электронной плотности при взаимодействии молекул [37]. Лишь для качественных заключений, касающихся слабых водородных связей, иногда достаточно исполь-



Рис. 1. Классическая электростатическая модель водородной связи

зовать электростатический подход, хотя он не объясняет направленный характер водородной связи. Для количественного изучения слабых водородных связей важно знать, что делает водородные связи направленными и насыщаемыми. Именно эти особенности в случае молекулярных структур, находящихся на границе термодинамической стабильности, могут оказывать существенное влияние, несмотря на малую величину энергии водородной связи [73, 74]. Н.Д. Соколов в обзорной статье [52] отмечает, что электростатическое описание водородной связи возможно лишь на качественном уровне, так как не учитываются квантовые свойства электронов, а вопрос о ее природе остается открытым.

Возможность улучшения модели зависела от лучшего понимания природы водородной связи. С 1947 г. появляются работы с квантово-механической трактовкой водородной связи [75, 76]. В работе [52] Соколов определяет, что сущность водородной связи не сводится к простому электростатическому взаимодействию, а "представляет собой слабую донорно-акцепторную связь, в которой, разумеется, определенную роль играет и кулоновское взаимодействие остаточных зарядов атомов".

Немного позднее несколько групп исследователей [77—79] попытались разделить полную энергию водородной связи на индивидуальные вклады, подобно вкладам, предложенным Ч. Коулсоном в 1957 г. [80]. Среди них К. Морокума [81], который представил более детализированную схему разделения энергии в пределах структуры теории молекулярных орбиталей. Формула для энергии взаимодействия $\Delta E_{H\cdots Y}$ выглядит следующим образом:

$$\Delta E_{H\cdots Y} = \Delta E_{\text{эл.стат.}} + \Delta E_{\text{обм}} + \Delta E_{\text{пол}} + \Delta E_{\text{п.з.}} + \Delta E_{\text{смеш}}, \quad (1)$$

где $\Delta E_{\text{эл.стат.}}$ — энергия электростатического взаимодействия; $\Delta E_{\text{обм}}$ — обменная энергия; $\Delta E_{\text{пол}}$ — поляризация энергия; $\Delta E_{\text{п.з.}}$ — энергия переноса заряда; $\Delta E_{\text{смеш}}$ — сумма электростатической, обменной и поляризации энергии, а также энергия переноса заряда более высокого порядка [82].

Необходимо отметить, что результаты разделения на составляющие энергии водородной связи в квантово-химических расчетах зависят от базисного набора. Это хорошо видно при сравнении результатов работ К. Морокумы и Д.Р. Виника [83], П.А. Коллмэна и Л.К. Алена [77] и Морокумы [79]. В работах [84, 85] для общего случая, включающего слабую и сильную водородную связь, было показано, что вклады отдельных видов взаимодействия в общую энергию водородной связи могут существенно изменяться с изменением величины этой общей энергии взаимодействия.

В работе [86] отмечено, что индивидуальное определение вкладов энергии в $\Delta E_{H\cdots Y}$ в пределах одной молекулы невозможно. Обычно энергия, связанная с взаимодействием через мостик $X-H\cdots Y$, следует из рассмотрений межмолекулярных комплексных соединений. Тогда отдельные мономеры — естественный эталон, и различие между суммой их энергий и энергией комплексного соединения в их оптимизированной структуре определяет энергию ММВС. Никакой такой естественный эталон не доступен в случае ВМВС. Нет никакого строгого квантово-механического формализма, чтобы определить ее энергию. Следовательно, энергия ВМВС становится довольно качественным понятием. Числовое значение может быть найдено только относительно определенной модели полного молекулярного разделения энергии. Разделение на составляющие энергии по формуле (1) может быть приемлемо, если оно используется для связей с энергией от 40 кДж/моль и выше. В этом случае ошибки будут иметь величину в несколько килоджоулей на моль и не будут значимыми. Если предполагаемая энергия ВМВС имеет порядок умеренно прочной водородной связи, то погрешность принятой схемы разделения энергии на составляющие сильно влияет на окончательный результат [86].

Стандартная точка зрения на природу водородной связи состоит в том, что из-за большой разности электроотрицательностей заряды на атомах распределяются вдоль связи $X-H\cdots Y$ (см. рис. 1). В случае слабых водородных связей изменение электронной плотности протекает в основном в пределах фрагмента $X-H\cdots Y$. Квантово-химические расчеты, проведенные Коулсоном [87], показали, что при образовании слабой водородной связи с энергией до 17—

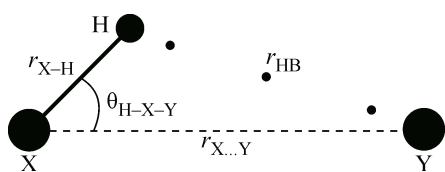


Рис. 2. Геометрические параметры определения водородной связи

20* кДж/моль волновые функции донора и акцептора не изменяются, а связь носит существенно электростатический характер.

Сила водородной связи зависит от кислотности водородного атома и основности атома Y [89—92], а в случае ВМВС — и от конфигурации замыкаемого ею цикла [93, 94], хотя электростатические взаимодействия также важны. Если кислотность водорода и основность акцепторного атома невелики, то водородные связи обычно слабые.

Силу водородной связи $X-H \cdots Y$ удобно определять по расстоянию между атомами X и Y (рис. 2).

Водородные связи легко изгибаются и растягиваются, вследствие чего структура фрагмента $X-H \cdots Y$ является изменчивой. Естественным выбором переменных, описывающих геометрию линейной (или почти линейной) водородной связи, могут оказаться расстояния от мостикового протона H до атомов X (расстояние r_{X-H}) и Y (расстояние $r_{H...Y}$) [95]. В случае нелинейной водородной связи необходимо ввести дополнительный параметр, например, расстояние между тяжелыми атомами $r_{X...Y}$ или угол θ_{H-X-Y} . Установить наличие и геометрию линейной или нелинейной водородной связи можно после оптимизации структуры нежестких молекул с дальнейшим использованием NCI [96]. Это показано авторами на примере молекул бензилового спирта, 2-фенилэтанола и 2-фенилэтиламина [97].

Как полагают в работе [98], геометрия водородной связи может быть лучше понята в терминах угла и интервалов, включающих положение водорода. Поскольку в образовании водородной связи атом H играет специфическую роль, то, строго говоря, в качестве необходимого критерия наличия этой связи следует привлекать не расстояние между X и Y, а расстояние между атомами H и Y [52]. Это связано с тем, что в отличие от ван-дер-ваальсова взаимодействия водородная связь чувствительна к направлению, особенно к направлению донорной группы (рис. 3).

Как видно на рис. 3, небольшая длина водородных связей $r_{H...Y}$ свидетельствует о существенном перекрытии ван-дер-ваальсовых радиусов. Если $r_{X...Y}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов X и Y (R_X^{vdW} и R_Y^{vdW} соответственно) более чем на $0,5 \text{ \AA}$, то водородная связь считается очень сильной. В интервале расстояний $0,3 \leq \Delta_{H...Y} \leq 0,5 \text{ \AA}$ водородная связь сильная. При $\Delta_{H...Y} < 0,3 \text{ \AA}$ водородная связь слабая [37]. Следует отметить, что такой критерий не рекомендуется IUPAC для определения силы водородной связи, так как в этом случае не учитывается направленность XH-группы [5, 41].

Как отмечалось выше, число групп, которые могут быть донором водородной связи X—H, достаточно велико (см. табл. 1). В то же время имеется много атомов Y с неподеленной парой электронов или π -связью, которые могут быть акцепторами. Положение неподеленной пары играет важную роль в вычислениях силового поля образования водородной связи [82]. Направленность вектора, представляющего неподеленную электронную пару, определена углом χ (см. рис. 3). Ценность χ установлена согласно типу атома. В случае кислорода $\chi = 65^\circ$, а в случае аминов $\chi = 0^\circ$ [99]. Любые различия в получающейся геометрии водородной связи будут обусловлены пространственными эффектами, создаваемыми присоединенными атомами. В соединениях с SH-группой по сравнению с их кислородными аналогами валентные орбитали атома серы делокализованы в пространстве значительно больше, чем валентные орбитали атома

* Классификация по силе водородных связей часто приводится в килокалориях на моль. Поэтому в литературе, после перевода в килоджоули на моль, встречаются значения, округленные до целых единиц (слабые — меньше 17 кДж/моль, сильные — больше 63 кДж/моль [5]) и до десятков (слабые — до 20 кДж/моль; средние — выше 50 кДж/моль [88]). Такое различие показывает условность границ при разделении водородных связей по энергиям.

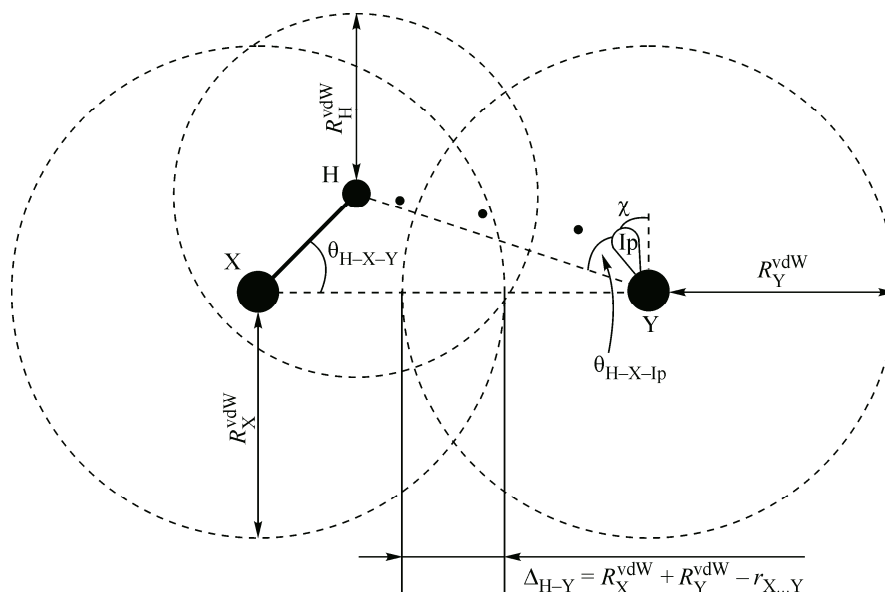


Рис. 3. Модель водородной связи, учитывающая расстояния и направленность

кислорода. Это связано с бóльшим главным квантовым числом валентных электронов атома серы. Потому при образовании ВМВС с участием атома серы увеличивается угол отклонения и, как следствие, уменьшается энергия водородной связи [86].

Возвращаясь к определению водородной связи, рекомендованному IUPAC, обозначим критерии, которые применимы для подтверждения образования водородной связи. При этом надо всегда учитывать условия образования водородно-связанной молекулярной системы в каждом классе соединений. Поскольку выводы об образовании водородной связи, основанные на структурно-энергетических параметрах, полученных из расчетных данных и данных ИК спектров, нередко расходятся, то дискуссии о критериях существования водородной связи продолжаются и сегодня.

К настоящему времени выделяют шесть основных критериев водородной связи [41]:

1. Силы, участвующие в образовании водородной связи, имеют электростатическую, дисперсионную и донорно-акцепторную природу. Если стабилизирующее взаимодействие обусловлено только одним типом сил (например, дисперсионное притяжение в системе $Ag...CH_4$), то оно не будет являться водородной связью.

2. Атомы X и H соединены ковалентной полярной связью, а сила связи $H...Y$ возрастает с увеличением электроотрицательности X. При этом следует помнить, что электроотрицательность элементов может меняться в зависимости от химической среды.

3. Угол θ_{H-X-Y} обычно линеен и чем он ближе к 180° , тем сильнее водородная связь и короче расстояние $H...Y$.

4. Длина связи X—H при образовании водородной связи обычно увеличивается, что приводит к уменьшению частоты валентных колебаний X—H в инфракрасном спектре и к увеличению площади поглощения ИК излучения для валентных колебаний X—H. Чем больше удлинение связи X—H фрагмента X—H...Y, тем сильнее связь $H...Y$. При этом появляются новые колебательные моды, обусловленные связью $H...Y$.

5. Наличие водородной связи X—H...Y—Z приводит к характерным сигналам в ЯМР спектре, которые обычно показывают выраженное дезкранирование водорода в X—H из-за спин-спинового взаимодействия между водородно-связанными X и Y, а также к повышению ядерного эффекта Оверхаузера.

6. Энергия Гиббса образования водородной связи должна быть больше, чем тепловая энергия системы, т.е. водородная связь может проявляться при очень низких температурах, но не иметь практической значимости при комнатной температуре.

Есть некоторые характеристики, которые могут свидетельствовать об образовании водородной связи, например:

- анализ топологии электронной плотности водородно-связанных систем обычно показывает траекторию связывания Н и У и критическую точку связи (3,-1) между Н и У [41];
- доноры водородной связи обычно располагаются недалеко от гибридной орбитали неподеленной пары электронов акцептора [82];
- угол $\theta_{\text{H-X-Y}} > 90^\circ$ и, как правило, больше 110° [41, 100];
- расстояние между атомом водорода и акцептором водородной связи должно быть меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов [58, 82, 93, 100—102]. Невыполнение этого условия свидетельствует об отсутствии водородной связи, но его выполнение не является однозначным критерием образования водородной связи.

Резюмируя, можно сказать, что основные критерии и характеристики водородной связи были получены при исследовании ММВС. По этим критериям наличие ВМВС устанавливают лишь на качественном уровне. Количественные характеристики ВМВС прямо связаны с ее энергией. Имеются работы [103, 104], в которых предложен поиск энергии ВМВС через разность энергий водородно-связанной конформации и какой-нибудь другой стабильной конформации, что во многих случаях является грубым приближением [105]. В случаях, когда таких конформаций несколько, исследователи встают перед выбором конечного состояния, от которого зависит энергия ВМВС. Актуальной становится задача поиска реальных геометрических параметров свободной и водородно-связанной молекулы и молекулярных систем, которые определяют их свойства в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. Современные методы квантовой химии позволяют довольно надежно рассчитывать структурные параметры молекулярных систем с водородными связями, которые согласуются с результатами экспериментов.

ЭНЕРГИЯ СЛАБОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Чтобы оценить реальное влияние слабых водородных связей на структуру и физико-химические свойства молекул, нужно определить их энергии. Энергия водородной связи зависит от природы заместителей, расстояния между атомами, взаимной ориентации доноров и акцепторов. Комплексное влияние этих характеристик сказывается как на полной энергии водородной связи $\Delta E_{\text{H}\cdots\text{Y}}$, согласно (1), так и на вкладе каждого вида взаимодействия.

В случае слабых водородных связей погрешность определения энергии зачастую сопоставима, а иногда и превышает энергию самой водородной связи. Поэтому важно выбрать экспериментальные и теоретические подходы к определению энергии слабых водородных связей, которые с достаточной точностью будут учитывать вклады энергии всех типов взаимодействий. Строгий формализм для определения энергии ВМВС отсутствует. Энергией ВМВС называют иногда разность энергий *goin*-конформера с ВМВС и *анти*-конформера, в котором возможность непосредственного специфического взаимодействия между донорной и акцепторной группами отсутствует [106, 107]. Энергия ВМВС имеет ряд особенностей по сравнению с ММВС между аналогичными фрагментами Х—Н и У. Конфигурация стационарного состояния молекулы, как правило, отличается от конфигурации, определяемой только взаимодействиями типа водородной связи. Энергия ВМВС относительно энергии ММВС меньше из-за нелинейности фрагмента Х—Н \cdots У, который образуется внутри молекулы. Однако отталкивание электроотрицательных атомов Х и У, находящихся в непосредственной близости, в конформации, в которой водородная связь не реализуется, повышает энергию этой *транс*-конформации и, следовательно, ведет к увеличению экспериментально измеряемой величины энергии ВМВС [103]. Кроме того, имеются примеры, когда в молекуле значимой заселенностью обладают несколько несвязанных конформеров. В этом случае энергия ВМВС зависит от того, какая структура была выбрана за основное состояние.

Определение энергии водородной связи на основании экспериментальных данных. Определение энергии водородно-связанного конформера относительно свободного конформера можно проводить различными экспериментальными способами. Например, с помощью газожидкостной хроматографии можно определить энергию ВМВС при сравнении значений тепло-

ты растворения в полярной жидкой фазе *o*- и *n*-изомеров [108]. Можно использовать ИК спектроскопию при рассмотрении конкурирующих равновесий *цис*- и *транс*-конформеров [109]. Недостаток первого метода заключается в необходимости иметь стандарт — изомер, не образующий ВМВС, с большим барьером внутреннего вращения. Поэтому такие исследования, как правило, проводятся для дизамещенных бензолов. Кроме того, этот метод применим только для оценки средних и сильных водородных связей. Точность второго метода также не позволяет проводить оценку слабых ВМВС.

Из всех термодинамических характеристик водородной связи (свободной энергии, энтальпии и энтропии) в литературе наиболее полно освещена энтальпия. По-видимому, это связано с тем, что она практически не зависит от температуры, а поэтому может быть определена проще, точнее и бóльшим числом экспериментальных методов.

Энтальпия водородной связи ΔH может быть определена из отношения интенсивностей полос ИК спектров при различных температурах [110—113]. Принимая, что отношение коэффициентов поглощения полос свободного и водородно-связанного конформеров постоянно во всем измеренном температурном диапазоне, значение ΔH можно определить из зависимости интегральной интенсивности полосы поглощения A от температуры T :

$$\frac{d \ln(A_1 / A_2)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R},$$

где R — универсальная газовая постоянная; A_1, A_2 определяются из интенсивностей полос поглощения свободной и водородно-связанной ОН-группы соответственно:

$$A = \int \ln \frac{I_0}{I(\nu)} d\nu,$$

I_0 — интенсивность исходного светового потока; I — интенсивность прошедшего света; ν — частота валентного колебания ХН-группы.

Этот подход может быть применен к определению как ВМВС, так и ММВС. Однако значения энтальпии водородной связи ΔH 2-фенилэтанола, определенные из температурных зависимостей отношения интенсивностей полос ИК спектров, находятся в диапазоне от 4,4 до 11 кДж/моль [113]. Такие погрешности, по-видимому, связаны со сложностями при количественной интерпретации ИК спектров.

В системе, где есть слабые ВМВС, часто не удается полностью разделить полосы поглощения соответствующие свободному и водородно-связанному конформерам. Тогда при обработке спектра пики обычно считают симметричными. Однако это приближение не всегда оправдано. Объясним это на примере молекулы 2-фенилэтанола [113]. Полоса, которую исследователи относили к свободному конформеру, в действительности может включать в себя полосы, соответствующие нескольким свободным конформерам с различными интенсивностями валентного колебания ОН-группы. Причем при увеличении температуры заселенность менее стабильных конформеров будет возрастать [1], а относительное содержание основного свободного конформера, который следует принимать за реперный, будет уменьшаться. Таким образом, нарушается симметрия пиков, и во всем температурном диапазоне не выполняется условие постоянства отношения коэффициентов полос поглощения для свободного и водородно-связанного конформеров.

При рассмотрении молекул, которые образуют более слабые ВМВС, такие как бензиловый спирт, можно увидеть, что полоса, соответствующая водородно-связанному конформеру, может являться частью полосы свободного конформера. В этом случае относительные погрешности становятся еще больше. Кроме того, из-за сложности интерпретации соответствующей части ИК спектров этот метод неприменим к определению энергии ВМВС $\text{СН} \cdots \text{X}$, если СН-группа входит в состав бензольного кольца.

Другой подход, позволяющий по данным ИК спектроскопии определять энергию ММВС и ВМВС, основан на интерпретации частот поглощения [3, 114—118] или их интенсивностей [119, 120], соответствующих валентному колебанию ХН-группы. В этом случае не требуется четкого разделения полос поглощения с последующими расчетами площадей. Поэтому такой

подход имеет более широкую область применения и может быть использован для описания слабых по энергии водородных связей.

Начиная с 1937 г. в течение нескольких десятилетий связь между сдвигом частот $\Delta\nu$ и энтальпией водородной связи ΔH описывали прямой пропорциональностью, предложенной Р.М. Беджером и С.Г. Бауэром [114]:

$$\Delta H = c \cdot \Delta\nu, \quad (2)$$

где c — константа.

В заключение авторы отметили, что такая оценка носит полуколичественный характер. При этом не было четкой ясности, какие взаимодействия считать чисто ван-дер-ваальсовыми, а какие водородной связью. Также было отмечено малое количество экспериментальных данных по энергиям водородной связи.

Позднее стало очевидно, что взаимосвязь частоты с энергией более сложна и общее уравнение (2) не может дать результата с приемлемой точностью [3, 120]. Поэтому после анализа эмпирических данных были предложены линейные корреляционные уравнения [115]:

$$\Delta H = a + c \cdot \Delta\nu, \quad (3)$$

где a и c — константы.

Однако для различных систем и условий приходилось подбирать разные значения констант [115—118]. Это связано с тем, что зависимости (3) являются лишь касательными, заменяющими отрезок кривой в пределах коридора ошибок [120]. В 1960 г. [94] на основе анализа экспериментальных данных Д.К. Пиментелом было отмечено, что значения $\Delta\nu/\Delta H$ не только непостоянны, но и систематически возрастают с увеличением $\Delta\nu$. В дальнейшем это стало поводом для поиска различного рода степенных зависимостей.

Во второй половине 1960-х годов [119] А.В. Иогансен предложил уравнение, отличающееся от (3):

$$\Delta H = a + c \cdot \Delta\nu^{1/2}. \quad (4)$$

Он отметил, что зависимости такого рода несовместимы с электростатической моделью водородной связи. Качественно результаты согласуются с идеей Н.Д. Соколова о донорно-акцепторной природе водородной связи.

Следует отметить, что в (4) и во всех аналогичных формулах под $\Delta\nu^n$ понимается не разность частот, соответствующих свободной и связанной форме в степени n , а $\Delta\nu^n = \nu_{\text{своб}}^n - \nu_{\text{вс}}^n$.

Позднее в работе [120] А.В. Иогансен отметил, что нельзя считать корреляцию (4) общей для всех сильных водородных связей. Небольшие сдвиги частот (до 200 см^{-1}), несомненно, не согласуются с (4). Таким образом, эта зависимость также не имеет универсального характера.

Несмотря на большое количество публикаций и многочисленные попытки найти общее уравнение, связывающее энергию водородной связи с характеристикой, определяемой в эксперименте, этого сделать не удалось. Частный характер уравнений и невозможность решения этой задачи в общем виде были теоретически подтверждены в работе [3]. Из этой работы следует, что если взаимодействие по своей природе есть сложное взаимодействие, аддитивно складывающееся из различных типов взаимодействия (электростатического, поляризационного, дисперсионного, обменного отталкивающего короткодействующего) и вклада, обусловленного переносом заряда, то вся специфика водородной связи в значительной мере сводится к изменению отношений этих вкладов в общей энергии взаимодействия. Для сильных водородных связей заметную долю вклада в общем балансе энергии дают взаимодействия, обусловленные переносом заряда. Для акцептора водородной связи Y и донора H существуют уравнения, связывающие сдвиг частот $\Delta\nu$ (см^{-1}) и энтальпию ΔH (ккал/моль) водородной связи вне зависимости от того, в какой молекуле находится этот атом. Для атомов-акцепторов можно получить столько уравнений, сколько существует такого рода атомов. Учитывая мультипликативность по вкладам акцептора водородной связи Y и донора H, возможно применять аддитивно-мультипликативные соотношения для расчета энергии водородной связи [3]:

$$\lg \Delta H_Y = a + \rho \lg \Delta\nu_Y, \quad (5)$$

Т а б л и ц а 2

Параметры a и ρ для корреляционных уравнений (5) и (6), связывающих постоянные сдвига $\Delta\nu_Y$ и $\Delta\nu_H$ с постоянными энтальпии ΔH_Y и ΔH_H для акцепторов водородной связи Y и атома водорода соответственно (CCl₄, 20 °C) [3]

Параметр	H	N	O	S	π-Электроны	Параметр	H	N	O	S	π-Электроны
a	-0,60	-0,56	-0,32	-0,77	-0,405	ρ	0,75	0,71	0,56	0,85	0,61

$$\lg\Delta H_H = a + \rho \lg\Delta\nu_H, \quad (6)$$

$$\lg\Delta H = \lg(\Delta H_Y \cdot \Delta H_H), \quad (7)$$

где a и ρ — параметры, зависящие от сорта атома (табл. 2).

С одной стороны, выбор аддитивно-мультипликативного подхода позволяет учесть все энергетическое многообразие, приводящее к образованию водородной связи. С другой стороны, в работе [3] были рассмотрены границы применимости этого подхода и доказана возможность использования мультипликативного соотношения для расчета характеристик слабой и средней по силе водородной связи. Поэтому уравнения (5)—(7) и константы a и ρ , полученные при рассмотрении межмолекулярных систем (см. табл. 2), применимы для расчета значений энергии слабых ВМВС. Такие результаты были получены [74] при исследовании устойчивых промежуточных соединений с ВМВС O—H···O=C.

Как было отмечено выше, электростатический подход к описанию водородной связи нельзя признать адекватным. Водородная связь, в отличие от электростатических взаимодействий, имеет направленный характер. Кроме того, электростатические силы могут быть описаны как обычное ван-дер-ваальсово взаимодействие типа диполь—диполь или диполь—индуцированный диполь. Но не определены зависимости между энергией водородной связи и дипольным моментом или поляризуемостью взаимодействующих молекул.

Недостаточность учета только электростатической составляющей при описании водородно-связанных систем также была подтверждена при сопоставлении эксперимента с данными, полученными методами молекулярной механики (ММ) [82]. Было показано, что для корректного расчета необходимо учитывать вклады всех типов взаимодействия.

Таким образом, водородная связь является особым видом электронного донорно-акцепторного взаимодействия, а для ее описания оправдано использование аддитивно-мультипликативной модели [3, 82]. Однако, несмотря на применимость уравнений (5)—(7) для определения энергии слабых ВМВС, необходимо точно определить константы a и ρ . Существующей точности экспериментальной информации для этого недостаточно. В этом случае особенно удобно применение расчетов *ab initio* [31].

Теоретические подходы к определению энергии ВМВС. Как было замечено выше, общий квантово-химический подход к описанию водородной связи не отличается от подхода, используемого для межмолекулярных взаимодействий [121]. Это позволяет применять методы *ab initio* для расчета водородно-связанных систем.

Имеются публикации, посвященные **определению энергии ВМВС на основании квантово-химических расчетов**, например, при сравнении энергии *o*- и *n*- или *цис*- и *транс*-изомеров [122].

В 2002 г. Д. Буэми и Ф. Дзуккарелло опубликовали работу [11], в которой был предложен новый метод оценки энергии ВМВС, основанный на сравнении барьеров вращения донорных и/или акцепторных групп. Метод успешно применен на выборке различных молекул, включающих ВМВС с ОН- и NH-группами. Неудачи отмечены в случаях с группой SH.

Из рассмотрения приведенных выше работ ясно, что при использовании расширенных базисных наборов можно учесть влияние на геометрические параметры молекулы даже слабых ВМВС, но нельзя определить энергию ВМВС напрямую. Это обстоятельство приводит теоретические расчеты к тем же ограничениям, что и в экспериментальных методах: недостаточная

точность при определении термодинамических параметров ВМВС и/или ограниченность применения метода [11, 123, 124].

Таким образом, при использовании хороших базисов в методах *ab initio* можно количественно учесть специфические взаимодействия, но прямые квантово-химические методы не помогают в полной мере раскрыть природу водородной связи, что затрудняет ее описание в терминах ММ. Поэтому из-за необходимости развития полуэмпирических и эмпирических расчетных методов [31, 123] множество работ были посвящены поиску теоретической модели, представленной, как правило, в форме атом-атомных потенциалов (ААП) и позволяющей корректно описывать водородно-связанные системы.

За последнее время рядом исследователей предпринималась попытка учесть водородную связь в различных полуэмпирических методах [125—127]. Однако в настоящее время они могут быть использованы только для полуквантитативной оценки энергии ВМВС [128].

Большинство *эмпирических потенциалов* описывают энергию водородной связи с помощью дополнительного термина, учитывающего направленность донора водородной связи. Например, ААП, предложенный А.Д. Хопфингером [129], имеет вид:

$$E = \frac{-a}{r^6} + \frac{-b}{r^{12}} + k \frac{Q_1 Q_2}{\epsilon r} - \left(\frac{-a'}{r^6} + \frac{-b'}{r^{12}} \right) \cos^2 2\theta, \quad (8)$$

где a, b — коэффициенты, характеризующие потенциалы притяжения и отталкивания соответственно; r — расстояние между парой атомов; k — коэффициент пропорциональности; Q_1, Q_2 — точечные заряды атомов 1 и 2 соответственно; ϵ — диэлектрическая проницаемость; a', b' — поправочные коэффициенты, которые делают функцию энергии водородной связи минимальной; θ — угол отклонения ХН-группы от прямой, проходящей между атомом X и акцептором водородной связи Y.

В этом потенциале первые два слагаемых представляют собой потенциал Леннарда-Джонса, учитывающий дисперсионные взаимодействия. Третье слагаемое учитывает электростатические взаимодействия, подчиняющиеся закону Кулона. Четвертое слагаемое, по сути, является поправкой на образование водородной связи, учитывающей направленность донора водородной связи с помощью косинусоидальной зависимости.

Использовались и другие формы поправок. Например, в работе [100] направленность водородной связи определялась при рассмотрении ХН-группы и акцептора Y в виде:

$$E_{\text{НВ}} = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^4 \right] \cos^4(\theta - \theta_0) \text{SW}(r), \quad (9)$$

где ϵ — вес или сила водородной связи; σ — величина, связанная с расстоянием r_0 при минимальном потенциале; θ, θ_0 — соответственно фактический и оптимальный угол между атомами X, Y и атомом, связанным ковалентной связью с Y; $\text{SW}(r)$ — функция, которая отключает потенциал при достижении некоторого расстояния между атомами X и Y (как правило, 3,5 Å).

При расчете для включения этого потенциала требуется выполнение четырех критериев. На выполнение двух из них влияет расположение атома водорода. Но на количественное значение энергии водородной связи влияет только направленность акцепторной группы Y—Z, а положение водорода учитывается лишь качественно.

Потенциалы (8), (9) и другие связывает похожая форма записи. По степенной зависимости энергии от расстояния они напоминают классические потенциалы типа Леннарда-Джонса или Бакингема, а множитель с косинусоидальной функцией служит для учета направленности. Причина такого подобия объясняется их назначением, а именно, применением в компьютерных расчетах. Однако значения коэффициентов и степеней могут значительно отличаться. Это обстоятельство, по-видимому, связано с отсутствием единой теоретически обоснованной модели, в достаточной мере объясняющей все особенности поведения водородно-связанных систем.

Большое внимание поиску модели, адекватно описывающей водородную связь, было уделено в работах Н.Л. Эллингера и его коллег [82, 99, 130—133]. На ранних этапах развития методов ММ для учета водородной связи не использовали специальных термов. Например,

в период создания силовых полей ММ2 [130] водородную связь часто интерпретировали как в "значительной мере электростатическое явление". Поэтому у создателей модели была надежда, что включенных электростатических термов будет достаточно для описания водородной связи. Однако позднее выяснилось, что такое описание дает только качественную оценку. Поэтому в ММ2 были введены две поправки к расстоянию и энергии, используемые при образовании водородной связи [131]. Эти поправки были успешно перенесены в силовые поля ММ3 [132]. Затем стало очевидным, что коррекции энергии и расстояния недостаточно и необходимо учитывать направленность водородной связи. Поэтому была предложена модель ММ3(94), в которой была добавлена угловая составляющая [133]:

$$E_{\text{НВ}} = \sum \frac{\varepsilon}{D} \left[-\frac{l}{l_0} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \cdot \cos \theta_{\text{Н-Х-У}} + 184000 \exp \frac{-12r_0}{r} \right],$$

где ε — оптимальная энергия водородной связи; D — диэлектрическая постоянная; r , r_0 — соответственно фактическое и оптимальное расстояния между водородом и атомом У; l , l_0 — соответственно фактическая и оптимальная длины связей между водородом и атомом Х; $\theta_{\text{Н-Х-У}}$ — угол между атомами Н, Х и У, характеризующий отклонение водородной связи от прямой.

Хотя результаты вычислений энергии водородной связи были значительно улучшены, геометрические параметры были не всегда точны [82]. Например, ошибки в значениях углов, характеризующих относительную ориентацию димеров H_2O и HF , составляет $40\text{--}60^\circ$. Это и другие обстоятельства могли быть объяснены тем, что важную роль при образовании водородной связи играет положение неподеленной пары электронов, а не положение ядра атома У. Были апробированы различные схемы, например, приписывающие неподеленной паре электронов ван-дер-ваальсовы и электростатические свойства, как в предыдущей программе ММ2. Но в итоге было решено, что лучше учитывать только ориентацию и направленность неподеленной пары электронов. Этот дополнительный терм был введен в ММ4(98) [99]:

$$E_{\text{НВ}} = \sum \varepsilon \cdot \left[-2,25 \frac{l}{l_0} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \cdot N \{ \cos \theta_{\text{Н-Х-У}} + 1 \}^n \{ \cos \theta_{\text{Н-У-лр}} + 1 \}^n + 276000 \exp \frac{-12r}{r_0} \right],$$

где N — нормировочный множитель; $\theta_{\text{Н-Х-У}}$ — угол между атомами Н, Х и У; $\theta_{\text{Н-У-лр}}$ — угол между атомами Н, У и неподеленной парой электронов (см. рис. 3).

Преимущество такой модели заключается в том, что можно найти взаимосвязь между компонентами энергии водородной связи, используемыми в квантовой механике в соответствии с (1) и молекулярной механике (табл. 3). Поэтому силовое поле с хорошей моделью водородной связи должно дать вклады энергии, которые могут быть, по крайней мере, сопоставимы с результатами расчетов молекулярных орбиталей [82].

Параметризация и проверка работоспособности этой модели проходили в основном на межмолекулярных комплексах, имеющих средние по энергии связи. Поэтому в настоящее время эмпирические и полуэмпирические методы не могут точно оценивать вклад слабых водородных связей.

Т а б л и ц а 3

Сравнение составляющих энергии водородной связи
в квантовой механике (QM) и молекулярной механике (MM) [82]

QM	MM
Обменная $\Delta E_{\text{обм}}$	Ван-дер-ваальсово отталкивание
Дисперсионная $\Delta E_{\text{дисп}}$	Ван-дер-ваальсово притяжение
Электростатическая $\Delta E_{\text{эл.стат}}$	Ион-ионное, ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействие
Поляризационная $\Delta E_{\text{пол}}$	Взаимодействие ион-индуцированный диполь и диполь-индуцированный диполь
Перенос заряда $\Delta E_{\text{п.з.}}$	Притяжение водородной связи

Вместе с эмпирическими и полуэмпирическими потенциалами в течение длительного времени используется *электростатический потенциал ESP (electrostatic potential)*. В целом находятся хорошие корреляции между параметрами, основанными на ESP, и энергией донорно-акцепторных взаимодействий [134]. Но практически все системы со средними энергиями нековалентных связей располагаются ниже аппроксимирующей прямой, а со слабыми и сильными энергиями — выше. Кроме того, рассматриваются только простые системы ($\text{H}_2\text{S}\dots\text{CH}_4$, $\text{PH}_3\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{S}\dots\text{H}_2\text{S}$ и т.п.) с межмолекулярными связями, а возможность отклонения водородных связей от прямой из-за стерических препятствий не учитывается. Поэтому такого рода зависимости не могут быть использованы для более сложных межмолекулярных комплексов и систем с ВМВС.

В настоящее время разрабатываются новые методы, которые могут быть использованы для определения энергии водородной связи. Например, *адаптированная по симметрии теория возмущений SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory)* [135] в комбинации с теорией функционала плотности (DFT-SAPT) позволяет определять энергию межмолекулярных комплексов [136]. В работе [137] значения энергии межмолекулярного взаимодействия для систем $\text{NCH}\dots\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{NCH}\dots\text{OCH}_2$, рассчитанные методом DFT-SAPT/aug-cc-pVTZ, отличались от результатов, полученных "золотым стандартом" CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, на 1—2 кДж/моль.

Топологический анализ функций распределения электронной плотности при исследовании слабых водородных связей. Топологические свойства электронной плотности как функции в реальном пространстве декартовых координат играют важную роль в формировании представлений о химической связи и нековалентных взаимодействиях [138], в том числе при изучении слабых водородных связей.

Сегодня наиболее распространенной теорией, которая характеризует химические связи на основании топологии электронной плотности, является *квантовая теория атомы в молекулах QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules)*, предложенная Р.Ф.У. Бейдером [139, 140]. Наличие водородной связи определяется на основании критических точек связи ВСП (bond critical points). Если ВСП находится между донором и акцептором, то водородная связь образуется. Однако для некоторых молекул наблюдается противоречие результатов QTAIM с рассчитанными структурно-энергетическими параметрами и экспериментальными результатами спектрального анализа [96]. В данной работе отмечено, что анализ электронной плотности, основанный только на критических точках связи, может привести к ошибкам при рассмотрении слабых водородных связей. Поэтому, если между донором и акцептором нет ВСП, IUPAC не рекомендует делать вывод об отсутствии водородной связи [5].

Непосредственно из бейдеровского анализа QTAIM энергию водородной связи оценить нельзя. Предпринимаются попытки построения эмпирических корреляций между ВСП и энергиями связи или межатомными расстояниями. Однако даже для самых простых межмолекулярных комплексов наблюдаются существенные отклонения от аппроксимирующей линии [141, 142]. На наш взгляд, такой способ не подходит для оценки энергии слабых внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Важным инструментом в изучении энергии водородной связи и ее зависимости от структурных характеристик может стать *метод взаимодействующих атомов IQA (Interacting Quantum Atoms)* [143, 144]. Этот подход, как и QTAIM, использует разделение сложной молекулярной системы на атомные бассейны, т.е. сохраняется атомистическое представление при расчете энергетических характеристик [138]. При этом вклады парных атомных взаимодействий рассчитываются с учетом взаимного влияния атомов всей системы. Подход IQA выполняет прямое вычисление энергии, а также производит декомпозицию энергии на компоненты. Особый интерес в приложении подхода к изучению водородных связей вызывает то, что энергия двухатомных взаимодействий $E(\Omega_A, \Omega_B)$ разделяется на компоненту электростатического взаимодействия $V_{\text{elst}}(\Omega_A, \Omega_B)$ и на неклассическую компоненту $V_{\text{XC}}(\Omega_A, \Omega_B)$, связанную с обменно-корреляционным вкладом:

$$E(\Omega_A, \Omega_B) = V_{\text{elst}}(\Omega_A, \Omega_B) + V_{\text{XC}}(\Omega_A, \Omega_B),$$

где Ω_A — электроны атомного бассейна А; Ω_B — ядро атома В.

Такое разделение может способствовать изучению химической связи и, как следствие, повышению точности полуэмпирических потенциалов, используемых при атомистическом моделировании больших молекулярных систем. Однако в настоящее время IQA может использовать только подход Хартри—Фока (HF) без учета корреляционной энергии или многодетерминантные методы (например, конфигурационного взаимодействия CI). Методы теории функционала плотности (DFT), теории возмущения (MP n) и даже методы связанных кластеров, в том числе CCSD(T), для учета корреляционной энергии использоваться не могут. Для изучения слабых водородных связей нежестких молекул HF не подходит из-за недостаточной точности, а использование многодетерминантных методов требует значительных вычислительных ресурсов. Применение этих методов затруднительно даже для относительно небольших систем. Поэтому особую значимость приобретает поиск альтернативных способов учета корреляционной энергии в приложении IQA [145].

Недавно появился альтернативный подход — *индекс нековалентных взаимодействий NCI (non-covalent interaction)* [146, 147] (в некоторых источниках называется как "RDG method"), который можно рассматривать как расширение анализа QTAIM [96]. Этот метод анализа позволяет разделить и сравнить стабилизирующие силы и отталкивающие взаимодействия в заданной области пространства. Для этого анализируется зависимость приведенного градиента плотности (RDG, s) от $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ — произведение электронной плотности (ρ) на знак второго собственного значения гессиана электронной плотности $\text{sign}(\lambda_2)$ [148], где

$$s = \frac{1}{2(3\pi)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}.$$

Отрицательные значения $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ соответствуют стабилизирующим силам (например, водородной связи, ван-дер-ваальсовым взаимодействиям), а положительные значения соответствуют отталкиванию или пустотам упаковки в твердых телах [138, 148, 149]. При этом более отрицательные значения $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ соответствуют более сильному притяжению.

Идентификация сильных и средних по энергии водородных связей методом NCI обычно не вызывает трудностей. Они имеют более отрицательные значения $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ по сравнению с обычными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Но для слабых ВМВС значения $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ ближе к нулю и сопоставимы с неспецифическими взаимодействиями. Так, в работе [96] небольшие овраги в двухмерной поверхности градиента электронной плотности позволили сделать вывод, что в молекуле аллилового спирта возможно образование слабой ВМВС $\text{OH}\cdots\pi$. Однако однозначного заключения по этим данным сделано не было.

В молекуле бензилового спирта метод NCI показал отсутствие ВМВС $\text{OH}\cdots\pi$ [97]. Это хорошо согласуется с пространственным критерием и позволяет предположить, что сдвиг частот колебания гидроксильной группы в ИК спектре около 20 см^{-1} обусловлен другими причинами.

Несмотря на это, по утверждению разработчиков, NCI обладает преимуществами по сравнению с QTAIM [148]: обнаруживает множественные нековалентные взаимодействия и позволяет избежать численных и алгоритмических проблем при поиске ВСП. NCI, как и QTAIM, в большей мере является качественным методом. Однако имеются попытки и количественной оценки энергии нековалентных взаимодействий [150].

АДСОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ, АМИНОВ И ТИОЛОВ

Рассмотрим в обзоре решение задачи на соответствие структурно-энергетических характеристик молекул их ТХА. Найдены подходы [34—36, 97], позволяющие учитывать влияние адсорбента на внутреннюю энергию и геометрические параметры адсорбата с учетом специфических взаимодействий (ВМВС и ММВС). Это позволило на молекулярном уровне объяснить причины различия ТХА структурных конформеров ароматических спиртов, аминов и тиолов, стабильных в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. На основании разницы экспериментальных и расчетных значений константы Генри ($\Delta\ln K_1 < 0,25$ ($K_1, \text{см}^3\cdot\text{м}^{-2}$)) нами показана высокая предсказательная способность молекулярно-статистического расчета ТХА при учете

Параметры ААП парного взаимодействия атомов молекулы адсорбата $A(M)$ с ароматическим атомом углерода C_{Ar} базисной грани ГТС [151—153]

$A(M)$	H	$C(sp^3)$	$C(sp^2)$	N	O	S
$C_1 \cdot 10^{-3}$, кДж·Å ⁶ /моль	0,498	1,384	1,481	1,434	0,984	3,398
$C_2 \cdot 10^{-3}$, кДж·Å ⁸ /моль	0,947	2,149	2,300	3,913	1,627	6,667
$B \cdot 10^{-5}$, кДж/моль	0,360	1,889	2,021	1,378	0,723	5,953

структурных особенностей нежестких молекул в адсорбированном состоянии. Установленный факт расширяет область применения молекулярно-статистической теории адсорбции. Это важно, поскольку в настоящее время определение этих характеристик другими методами практически невозможно.

Молекулярно-статистическая теория адсорбции основана на атом-атомном приближении для потенциальной функции Φ парного межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью ГТС [151, 152]:

$$\Phi = \sum_{A(M)} \sum_{A(A)} \Phi_{A(M)...A(A)}, \quad (10)$$

где $A(M)$, $A(A)$ — атом молекулы адсорбата и атом адсорбента соответственно.

Для определения потенциальной энергии неспецифического межмолекулярного взаимодействия атома с поверхностью ГТС по аддитивной схеме (10) применялся ААП $\Phi_{A(M)...A(A)}$ в форме Бакингема—Корнера (табл. 4). При расчете использовали приближение Крауэлла, согласно которому принимается непрерывное однородное распределение вещества внутри плоскостей решетки графита и дискретное распределение вещества перпендикулярно базисной грани. Вклад в энергию отталкивания учитывается только от наружной плоскости:

$$\Phi_{A(M)...A(A)} = -\frac{C_1 \pi \chi}{2d^4} \zeta\left(\frac{z}{d}, n-2\right) - \frac{C_2 \pi \chi}{2d^6} \zeta\left(\frac{z}{d}, n-2\right) + \frac{2B\pi\chi}{q^2} (qz+1)e^{-qz},$$

где C_1 и C_2 — параметры притяжения; B и q — параметры отталкивания; r — расстояние между взаимодействующими силовыми центрами; χ — число атомов углерода, приходящихся на единицу поверхности базисной плоскости графита; d — межплоскостное расстояние; z — расстояние от рассматриваемой точки до поверхности графита; $\zeta(z/d, n-2)$ — обобщенная ζ -функция Римана.

При молекулярно-статистических расчетах ТХА для нежестких молекул необходимо учитывать образование ММВС молекул адсорбата с π -электронами ГТС [36, 97]. Для этого, помимо ААП в форме Бакингема—Корнера, следует использовать потенциал, оценивающий энергию ММВС. В молекулярно-статистической теории адсорбции нет ограничений на применение такого потенциала. О возможности образования связи $OH \cdots \pi_{ГТС}$ нами впервые заявлено в работе [154]. В дальнейшем при расчетах ТХА ароматических спиртов для атома водорода OH -группы был использован наиболее распространенный потенциал [121] для описания ММВС с учетом направленности [155]:

$$\Phi_{H(O)...C(ГТС)} = \left(\frac{A_{НВ}}{r^{12}} - \frac{C_{НВ}}{r^{10}} \right) \cos \gamma,$$

где γ — угол отклонения от прямой для водородной связи; $A_{НВ}$ и $C_{НВ}$ — параметры потенциала.

На основании расчетов ТХА можно прогнозировать взаимодействие какого конформационного изомера с поверхностью ГТС будет сильнее. С этих позиций рассмотрение ММВС при адсорбции на ГТС представляет значительный интерес как для самой молекулярной теории адсорбции, так и для теории межмолекулярных взаимодействий вообще.

Важным моментом молекулярно-статистической теории адсорбции является выбор параметров ААП. Кроме эмпирических величин, используемых для оценки параметров потенциала,

нередко вносятся дополнительные поправки для совпадения результатов расчета с данными хроматографического эксперимента. Однако природа этих поправок не всегда определена однозначно. Кроме того, исследователи допускают использование геометрических параметров адсорбата, полученных из опорной молекулы. При этом различия в расчетных значениях и результатах эксперимента они связывают со спецификой электронного строения конкретного соединения [156], которое можно учесть введением поправочного коэффициента [157, 158]. Это не позволяет четко определить границы применимости исправленных потенциалов, что приводит к необходимости введения поправок к ААП не только для каждого сорта атомов, но и к исправлению потенциалов (до 20 % [158]) внутри узких классов соединений. Например, известно, что существует корреляция между поляризуемостью и параметрами притяжения C_1 и C_2 [151, 152]. Поэтому зачастую отклонение от эксперимента объясняется различием в поляризуемости некоторых атомов изомерных молекул [156]. При этом не проводится оценка границ возможного изменения атомной поляризуемости для различных состояний и не учитывается изменение геометрических параметров исследуемого соединения по сравнению с опорной молекулой. В литературе нет подтверждения справедливости такого подхода. Ясно, что следовало определить, надо ли использовать различные потенциалы для каждого конформера одной молекулы или изменение статической поляризуемости незначительно, а принципиальное значение имеет установление точных геометрических параметров стабильных конформеров молекулы.

При изучении специфических взаимодействий принципиальным является взаимное дополнение экспериментальных и теоретических методов исследования. Так, для рассматриваемых соединений, если методами квантовой химии и NCI доказан факт образования водородной связи в отдельной молекуле и/или молекулярной системе, то подтверждением являются результаты газо-адсорбционной хроматографии и молекулярно-статистического расчета. При этом исключительно важную роль играет присущая газохроматографической технике особенность — очень малая концентрация одного из участников процесса и быстрое определение константы Генри адсорбционного равновесия $K_{1,c}$ по легко рассчитываемому времени удерживания [159].

Отметим, что ароматические соединения, которые содержат слабые ВМВС, как правило, сложно разделить на индивидуальные конформационные изомеры. Адсорбция имеет потенциал для такого разделения, но молекулярный уровень взаимодействия, который отвечает за селективность, полностью не понят. Сегодня стало важным определять, какой вклад в адсорбцию будут вносить слабые ВМВС и ММВС. Для этого необходимы знания о структурно-энергетических характеристиках нежестких ароматических молекул, склонных к образованию водородной связи [34—36, 97, 160, 161].

Отметим, что способность водородной связи влиять на адсорбцию будет зависеть, по крайней мере, от трех факторов. Во-первых, это природа донора и акцептора. Во-вторых, структура конформера, сказывающаяся на силе ВМВС. В-третьих, природа адсорбента с его способностью к проявлению специфических и неспецифических взаимодействий. При попадании в силовое поле ГТС может происходить стабилизация конформера с ВМВС или проявляться конкурирующие с ВМВС силы, например образование ММВС $X-H \cdots \pi_{GTCB}$.

Выбор квантово-химических методов расчета применительно к объектам исследования мы проводили на основании сравнения результатов расчетов, проведенных при различных способах учета корреляционной энергии, с электронографическими данными по геометрическим параметрам бензилового спирта (торсионный угол $C_{ortho}-C_{ipso}-C_{\alpha}-O$ $\tau_1 = 54^\circ$). Наилучшее согласие с экспериментом ($\tau_1 = 54,3^\circ$) наблюдалось при использовании гибридного функционала B3LYP. Сильное влияние слабых водородных связей на геометрические параметры исследуемых соединений обусловило необходимость включения в базисный набор диффузных функций. Поэтому для расчета поверхности потенциальной энергии (ППЭ) внутреннего вращения использовался базис aug-cc-pVDZ, а при оптимизации структуры и определении соотношения конформеров использовался более широкий базис aug-cc-pVTZ.

Бензиловый спирт. В газовой фазе авторами были определены два стабильных конформера бензилового спирта: *гош*-конформер **ВА1** (содержание около 80—90 %) и *анти*-конфор-

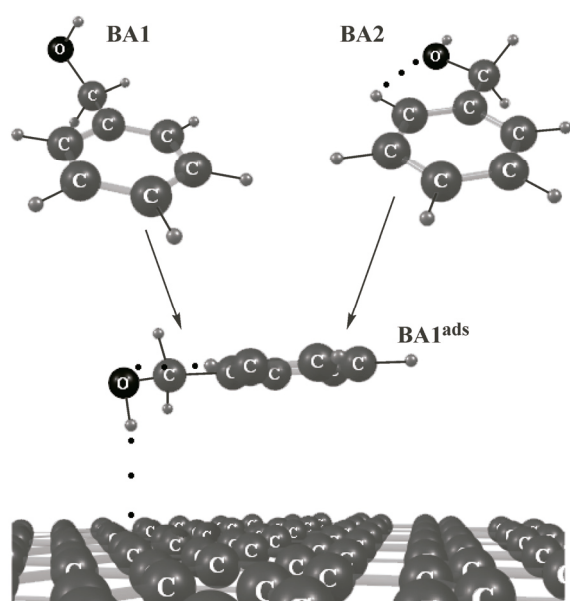


Рис. 4. Переход конформеров **BA1** и **BA2** молекулы бензилового спирта, стабильных в газовой фазе, в конформер **BA1^{ads}** выгодный при адсорбции на ГТС

мер **BA2** с ВМВС $\text{CH}\cdots\text{O}$ (рис. 4). В конформере **BA1** возможно образование ВМВС $\text{OH}\cdots\pi$. В ряде работ [112, 162—170] было отмечено, что обнаружены полосы поглощения для свободной OH -группы бензилового спирта и включенной во ВМВС с π -электронами бензольного кольца соответственно. Однако в бензиловом спирте отсутствует выраженная направленность гидроксильной группы к π -электронам бензольного кольца. Исследование методом NCI подтвердило, что значительное отклонение OH -группы от прямой не позволяет проявляться даже слабой ВМВС [97].

Аналогичная ситуация наблюдалась в молекуле аллилового спирта ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$) [96]. В обертоном спектре имелось красное смещение валентного растяжения гидроксильной группы, которое предполагает возможность образования слабой ВМВС $\text{OH}\cdots\pi$. Система была изучена методами AIM, NCI и с помощью обертоных колебательных спектров. Обнаружить слабую ВМВС $\text{OH}\cdots\pi$ не удалось. Большая стабильность *gou*-конформера объяснялась отталкиванием неподеленной пары электронов атома кислорода от π -электронов в *анти*-конформере.

В силовом поле ГТС бензиловый спирт стремится к увеличению энергии взаимодействия с поверхностью адсорбента, чему способствует более плоская структура. Неплоский конформер **BA1^{ads}** стабилизирован ВМВС $\text{CH}\cdots\text{O}$ и ММВС $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$ (см. рис. 4). Это способствует тому, что неплоский конформер **BA1** без водородных связей переходит в плоский конформер **BA1^{ads}** в адсорбированном состоянии. Такие конформационные изменения существенным образом сказываются на величинах ТХА. Это наглядно показывают результаты расчета константы Генри $\ln K_1$ ($K_1, \text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$). Для **BA1** и **BA2**, с учетом их процентного содержания, $\ln K_1$ меньше экспериментальных на 0,8—0,9. Для **BA1^{ads}**, без учета энергии ММВС $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$, $\ln K_1$ меньше экспериментальных значений на 0,5—0,6, а с учетом ММВС отличались от эксперимента на 0,1—0,0.

Бензиламин. По аналогии с бензиловым спиртом в газовой фазе были определены два конформера: стабилизированный ВМВС $\text{CH}\cdots\text{N}$ **BA_m1** и без ВМВС **BA_m2** (рис. 5). Заметим, что содержание конформеров с ВМВС **BA_m1** в 2 раза больше. Слабое внутримолекулярное взаимодействие наглядно показывают отрицательные значения $\text{sign}(\lambda_2)_p$.

В силовом поле ГТС конформер **BA_m1**, как и в случае с бензиловым спиртом, переходит в плоский конформер **BA_m1^{ads}**. Угол $\text{C}_{\text{ortho}}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\alpha}-\text{N}$ уменьшается с 43 до 0° . При этом стабилизация за счет ВМВС $\text{CH}\cdots\text{N}$ сохраняется, но ММВС не образуется. Для перехода конформера **BA_m2** в плоскую форму **BA_m2^{ads}** требуется затратить 11 кДж/моль. При температуре эксперимента (150—200 °С) такой переход маловероятен. При адсорбции бензиламина существует 33 % конформера **BA_m2^{ads}**, эквивалентных конформеру **BA_m2** [36]. Изменения, которые происходят при адсорбции в конформере **BA_m1**, существенно влияют на ТХА. Для смеси конформеров **BA_m1** и **BA_m2** расчетные значения $\ln K_1$ ($K_1, \text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$) отличаются от экспериментальных на 0,7—0,8, а для смеси конформеров **BA_m1^{ads}** и **BA_m2^{ads}** — на 0,1.

Бензилтиол. В газовой фазе авторами определены два стабильных конформера, в которых атом серы располагается перпендикулярно бензольному кольцу (рис. 6). Электронное облако атома серы в бензилтиоле больше, чем в бензиловом спирте и бензилаmine. В конформерах

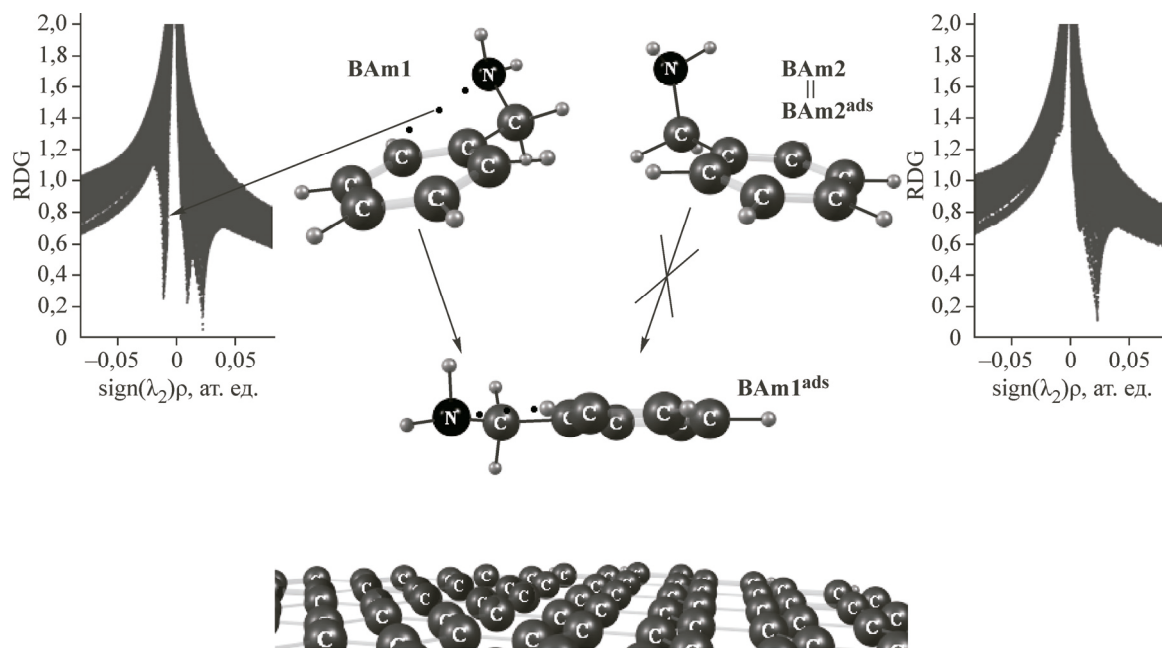


Рис. 5. Переход конформера **BAm1**, стабильного в газовой фазе, в конформер **BAm1^{ads}**, выгодный при адсорбции на ГТС

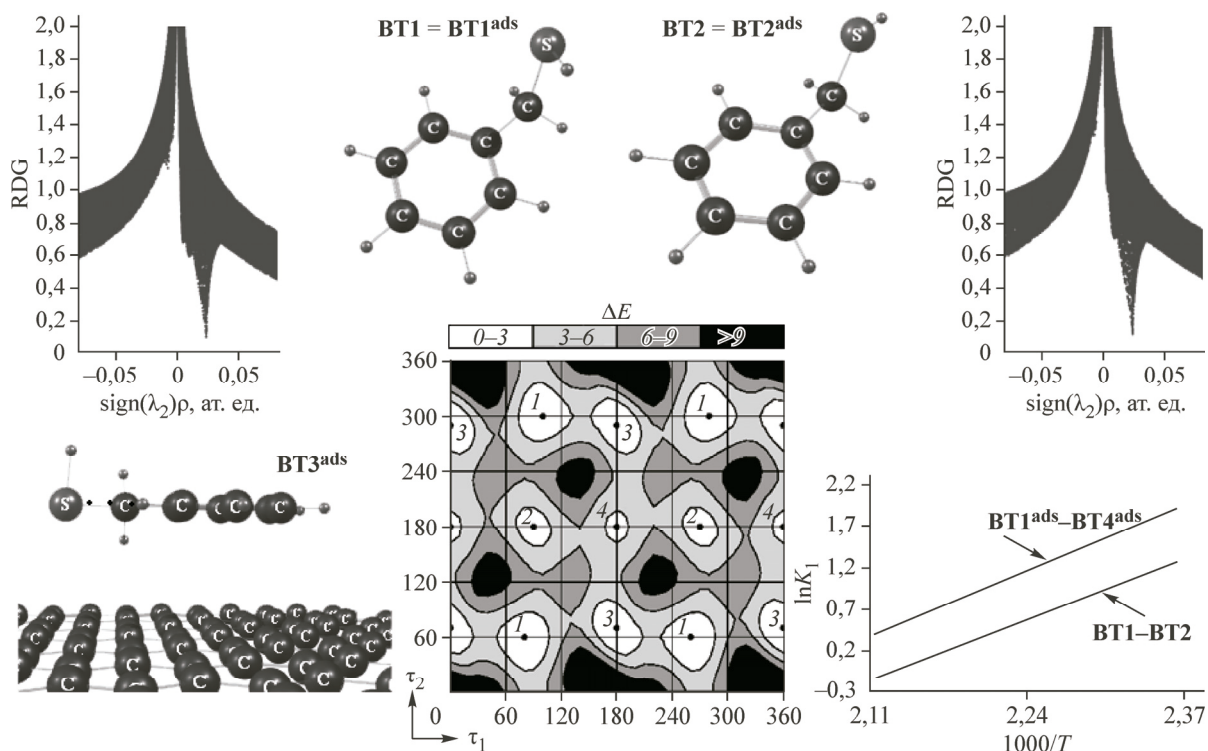


Рис. 6. Конформеры бензилтолуола, стабильные в газовой фазе (вверху) и в адсорбированном состоянии (внизу).

Зависимость энергии внутреннего вращения ΔE (кДж/моль) бензилтолуола от углов внутреннего вращения τ_1, τ_2 (град.) в силовом поле ГТС (цифры 1–4 соответствуют конформерам **BT1^{ads}**–**BT4^{ads}**). Рассчитанные зависимости значений константы Генри $\ln K_1$ ($K_1, \text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$) от обратной температуры T (К) для бензилтолуола

Т а б л и ц а 5

Значения торсионных углов τ (град.), свободной энергии ΔG (кДж/моль) и процентное содержание x (%) стабильных конформеров бензилтиола в газовой фазе при различных температурах T (К)

Конформер	N^*	τ_1	τ_2	$T = 298$		$T = 423$		$T = 473$	
				ΔG	x	ΔG	x	ΔG	x
BT1	4	75	56	0	81	0	76	0	75
BT2	2	90	180	1,9	19	1,7	24	1,6	25

* N — число идентичных конформеров на всей ППЭ.

BT1 и **BT2** угол $C_{ortho}-C_{ipso}-C_{\alpha}-S$ равен 75 и 90° соответственно (табл. 5). По результатам расчета геометрических параметров и по данным NCI эти конформеры не стабилизированы ВМВС.

При адсорбции на ГТС содержание неплоских конформеров **BT1^{ads}** и **BT2^{ads}** уменьшается до 45 и 10 % соответственно. При этом увеличивается число конформеров **BT3^{ads}** (на 40 %) и **BT4^{ads}** (на 5 %). В большей мере этому способствует высокий адсорбционный потенциал атома серы. За счет его неспецифического притяжения к ГТС компенсируется отталкивание от бензольного кольца. Дополнительный стабилизирующий вклад дает слабая ВМВС $CH \cdots S$. Поэтому при адсорбции практически половина конформеров становятся плоскими. Это приводит к существенному увеличению значений константы Генри $\ln K_1$ (см. рис. 6).

2-Фенилэтанол и 2-фенилэтиламин. По данным разных исследователей, 2-фенилэтанол и 2-фенилэтиламин в газовой фазе содержат по пять стабильных конформеров (табл. 6) [27, 32, 33, 104, 171—178]. Исходя из геометрических параметров этих структур (рис. 7), можно предположить наличие ВМВС в конформерах **PE1**, **PEA3** и **PEA4**. На рис. 7 и 8 по оси ординат отложены значения RDG, а по оси абсцисс — $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ (ат. ед.).

В 2-фенилэтаноле факт образования водородной связи $OH \cdots \pi$ подтверждается данными ИК спектроскопии. Изменение частоты валентного колебания для свободной и водородно-связанной гидроксильной группы находится в диапазоне от 27 до 37 cm^{-1} [38, 110—112, 164, 175, 179, 180]. Эти данные также подтверждаются результатами NCI. Минимальное значение RDG для **PE1** соответствует значению $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0,0081$ (см. рис. 7). Для конформера **PE4**, у которого проявляется только неспецифическое взаимодействие между OH -группой и бензольным кольцом, $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0,0055$ (см. рис. 7). При этом пик в **PE1** более насыщенный. Из-за дополнительной стабилизации за счет слабой ВМВС *gauche*-конформер **PE1** становится энергетически более выгодным, чем *anti*-конформеры **PE2** и **PE3** (см. табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Значения торсионных углов τ (град.), свободной энергии ΔG (кДж/моль) при 298 К стабильных конформеров 2-фенилэтанола и 2-фенилэтиламина в газовой фазе, полученные методом B3LYP/aug-cc-pVTZ [97]

Конформер	2-Фенилэтанол				Конформер	2-Фенилэтиламин				
	τ_1	τ_2	τ_3	ΔG_{298}		τ_1	τ_2	τ_3	τ'_3	ΔG_{298}
PE1	84	64	-61	0	PEA1	89	180	-60	60	0
PE2	89	180	180	0,8	PEA2	89	-178	174	-67	0,5
PE3	90	177	66	1,8	PEA3	80	65	176	-65	1,1
PE4	94	69	-172	3,1	PEA4	79	63	-59	61	1,4
PE5	82	64	66	5,4	PEA5	91	70	73	-168	4,5

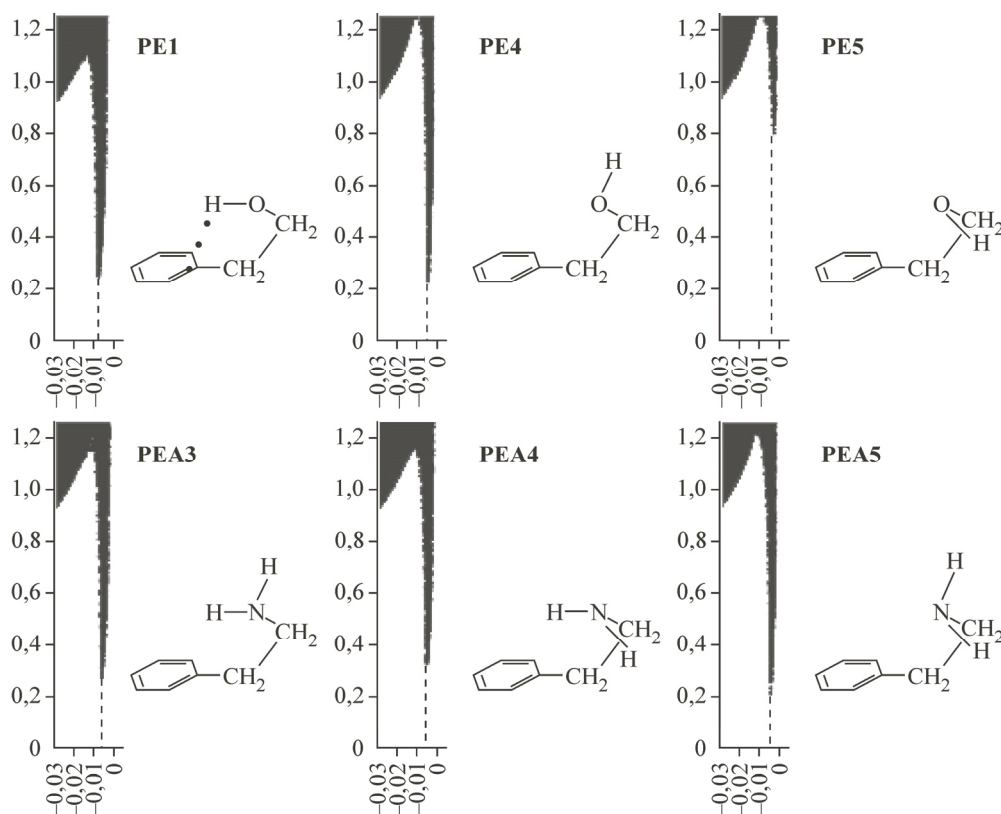


Рис. 7. Зависимость RDG от $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ для *gosh*-конформеров 2-фенилэтанола (вверху) и 2-фенилэтиламина (внизу). Показана область с пиками, соответствующая взаимодействию OH- и NH₂-групп с бензольным кольцом

В случае более слабого донора водородной связи NH проявление специфического взаимодействия для рассматриваемых систем незначимо. В работах [36, 97] косвенные расчетные и экспериментальные данные подтвердили это. Интенсивность пиков у конформеров **PEА3**, **PEА4** и **PEА5** практически одинакова (см. рис. 7). *анти*-Конформеры **PEА1** и **PEА2** энергетически выгоднее всех *gosh*-конформеров. Проигрыш в 3 кДж/моль конформера **PEА5** по отношению к **PEА3** и **PEА4** (см. табл. 6) преимущественно связан с отталкиванием от фрагмента —CH₂—CH₂— двух атомов водорода.

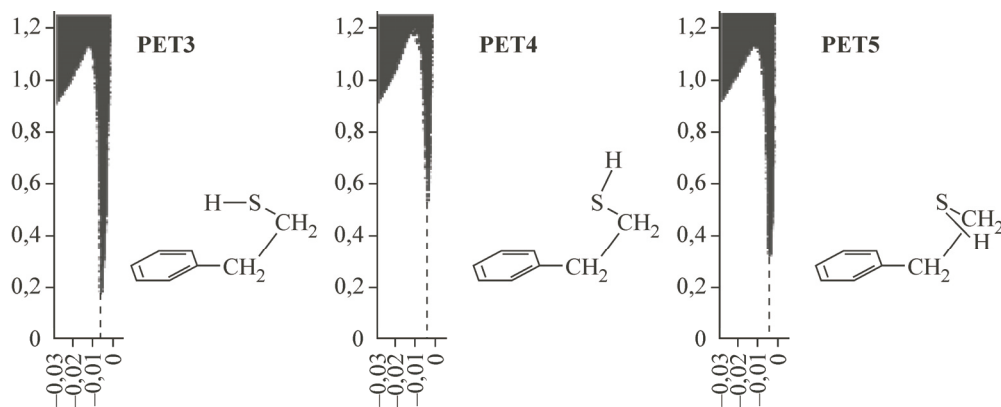


Рис. 8. Зависимость RDG от $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ для *gosh*-конформеров 2-фенилэнтантиола (показана область с пиками, соответствующая взаимодействию SH-группы с бензольным кольцом)

Т а б л и ц а 7

Значения торсионных углов τ (град.), свободной энергии ΔG (кДж/моль) и процентное содержание x (%) стабильных конформеров 2-фенилэтантола при различных температурах T (К)

Конформер	Параметр									
	N	τ_1	τ_2	τ_3	$T = 298$		$T = 423$		$T = 473$	
					ΔG	x	ΔG	x	ΔG	x
РЕТ1	4	89	177	64	0	58	0	49	0	46
РЕТ2	2	89	180	180	2,5	11	2,3	13	2,2	13
РЕТ3	4	76	68	-63	2,5	21	2,9	21	3,1	21
РЕТ4	4	80	68	72	5,0	8	4,9	12	4,8	14
РЕТ5	4	73	65	166	7,8	2	7,8	5	7,9	6

Примечание: N — число идентичных конформеров на всей ППЭ. Для конформеров в адсорбированном состоянии соотношение указано ориентировочно.

При адсорбции *анти*-конформеры 2-фенилэтанола и 2-фенилэтиламина становятся плоскими, а *гош*-конформеры сохраняют свою неплоскую структуру [35, 36, 97]. Из-за стабилизации **РЕ1** слабой ВМВС в 2-фенилэтаноле доля неплоских конформеров составляет 60 %, а в 2-фенилэтилаmine на 10 % меньше [97]. В 2-фенилэтаноле также проявляется ММВС с π -электронами ГТС. По сравнению с бензиловым спиртом она вносит гораздо меньший вклад в значения константы Генри. Энергия ММВС слабее, так как расстояние от водорода гидроксильной группы до ГТС составляет 2,8 Å. Кроме того, доля конформеров, которые ее проявляют, невелика и составляет около 20 %. Таким образом, эти два вида водородной связи оказывают компенсирующее воздействие: влияние ВМВС уменьшает значения константы Генри, а ММВС — увеличивает ее. Поэтому отклонение от эксперимента в значениях $\ln K_1$ (K_1 , $\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$), рассчитанных для конформеров, стабильных в газовой фазе (для **РЕ** и **РЕА** $\Delta \ln K_1 = 0,6$), и для конформеров, стабильных в адсорбированном состоянии (для **РЕ** и **РЕА** $\Delta \ln K_1 = 0,0-0,1$), для 2-фенилэтанола и 2-фенилэтиламина практически не отличаются. Для сравнения, в бензиловом спирте, у которого ММВС и ВМВС ведут к увеличению ТХА для **ВА1^{ads}**, такое отклонение на 0,2 больше, чем в бензилаmine.

2-Фенилэтантол. В газовой фазе авторами определены стабильные конформеры 2-фенилэтантола (табл. 7), подобные конформерам 2-фенилэтанола [181]. Однако SH-группа является более слабым донором водородной связи по сравнению с группами OH и NH. Водородная связь в конформере **РЕТ3** не проявляется. Это подтверждается расчетами для системы HSH...C₆H₆: отсутствует направленность SH-группы к середине ароматической связи бензола; расстояние между молекулами больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов; значения полной энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии неспецифического взаимодействия практически равны. Строго говоря, только на основании метода NCI (см. рис. 8) делать такой вывод нельзя. Так, результаты расчета показали для **РЕТ3** значение $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0,0066$, которое ниже, чем в конформерах **РЕТ4** ($\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0,0029$) и **РЕТ5** ($\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0,0046$). Вышесказанное позволяет предположить, что такая разница является следствием неспецифических взаимодействий: отталкиванием неподеленной электронной пары атома серы от бензольного кольца в **РЕТ4** и **РЕТ5**; большим вкладом дисперсионного взаимодействия SH-группы в **РЕТ3**. Кроме того, в молекуле 2-фенилэтантола *анти*-конформеры **РЕТ1** и **РЕТ2** энергетически выгоднее, чем *гош*-конформеры **РЕТ3**, **РЕТ4** и **РЕТ5** (см. табл. 7).

При адсорбции отсутствие влияния ВМВС и хороший адсорбционный потенциал серы приводят к тому, что доля плоских конформеров (рис. 9) возрастает до 70 % и лишь 30 % не могут преодолеть барьер внутреннего вращения и сохраняют свою *гош*-конформацию (**РЕТ3** ≈ 10 , **РЕТ4** ≈ 5 и **РЕТ5** ≈ 15 %).

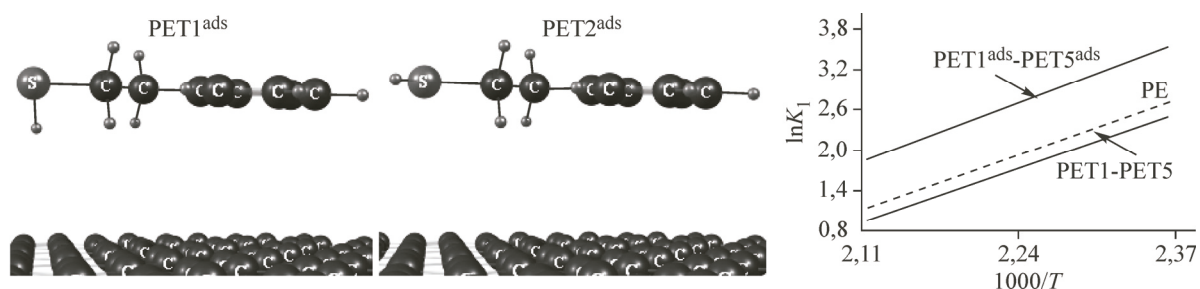


Рис. 9. Конформеры $PET1^{ads}$ и $PET2^{ads}$ молекулы 2-фенилэтантиола, выгодные при адсорбции на ГТС. Рассчитанные зависимости значений константы Генри $\ln K_1$ ($K_1, \text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$) от обратной температуры T (К) для 2-фенилэтантиола (сплошные линии) и для 2-фенилэтанола из работы [97] (штриховая линия)

Таким образом, отсутствие стабилизации за счет ВМВС в 2-фенилэтантиоле существенно влияет на относительное содержание конформеров в газовой фазе. Доля плоских конформеров при адсорбции молекулы 2-фенилэтантиола (70 %) будет значительно выше, чем в молекуле 2-фенилэтанола (40 %). Это приводит к значительному увеличению значений константы Генри.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно констатировать, что в настоящее время исследователи подошли достаточно близко к пониманию процессов формирования слабых водородных связей при адсорбции нежестких молекул на границе раздела газ—твердое тело. Используемые теоретические методы исследования дают качественно новые возможности для изучения специфических взаимодействий, которые позволяют отличить водородную связь от других видов слабых взаимодействий. Так, на основе интерпретации расчетов методом NCI определен вклад слабых ВМВС и ММВС в структурно-энергетические параметры молекул адсорбата. Во всем диапазоне структурных состояний были получены ТХА для нежестких молекул ароматических спиртов, аминов и тиолов. Отметим, что слабые водородные связи $\text{OH} \cdots \pi$, $\text{OH} \cdots \pi_{\text{ГТС}}$, $\text{NH} \cdots \pi$, $\text{CH} \cdots \text{O}$, $\text{CH} \cdots \text{N}$ вносят существенный вклад в величины ТХА. На основании сопоставления значений ТХА с энергиями барьеров внутреннего вращения были сделаны выводы об изменениях структурно-энергетических параметров молекул при переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние. У стабильных конформеров в адсорбированном состоянии значимые изменения геометрических параметров зависят от высоты барьера внутреннего вращения вокруг подвижной связи и наличия ВМВС и ММВС. Слабые ВМВС и ММВС конкурируют между собой. Даже незначительные вклады этих взаимодействий могут оказывать существенное влияние на структуру нежестких молекул и на величины их ТХА.

Важно подчеркнуть, что для нахождения структурных и энергетических параметров нежестких молекул в адсорбированном состоянии надо использовать теоретические методы расчета в соответствии с современным уровнем развития квантовой химии. Решение таких задач требует больших вычислительных затрат. Методами теории функционала плотности были рассчитаны только структурные параметры адсорбата. Для нежестких молекул с несколькими углами внутреннего вращения определение энергии взаимодействия адсорбата с адсорбентом с достаточной точностью во всем возможном диапазоне конформационных переходов не представляется возможным за приемлемое время. Расчеты ТХА более требовательны к вычислительным ресурсам, чем расчеты отдельных молекул в газовой фазе. Энергетические характеристики можно определить только используя другие, менее точные эмпирические и полуэмпирические методы. Тем не менее проведенные расчеты внесли важный вклад в представление о влиянии слабой водородной связи на структурно-энергетические характеристики молекул при адсорбции. Главным является установление специфического межмолекулярного взаимодействия $\text{OH} \cdots \pi_{\text{ГТС}}$. Образование слабой ММВС с выраженной направленностью гидроксильной группы адсорбата к π -электронам ГТС в основном обязано донорно-акцепторному взаимодействию. Слабая ММВС $\text{OH} \cdots \pi_{\text{ГТС}}$ может оказывать сильное воздействие на формирование пространст-

венной структуры молекулы адсорбата. Поэтому перед проведением молекулярно-статистического расчета следует оценить возможность проявления слабой ММВС между молекулами адсорбата и ГТС.

Можно констатировать, что проблема соответствия полученных теоретических результатов с экспериментальными данными решена без использования эмпирических поправок. Для достижения такой высокой предсказательной способности молекулярно-статистического расчета необходимо учитывать структурные особенности нежестких молекул в адсорбированном состоянии. Кроме того, учет изменения геометрических параметров адсорбата в силовом поле ГТС позволяет расширить область применения молекулярно-статистической теории адсорбции на нежесткие молекулы.

Авторы выражают свою благодарность д.х.н. профессору Ю.В. Новаковской (МГУ им. М.В. Ломоносова) за плодотворное обсуждение результатов данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. – М.: Химия, 1982.
2. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. – М.: Гардарики, 1999.
3. Терентьев В.А. Термодинамика донорно-акцепторной связи. – Саратов: Саратовский ун-т, 1981.
4. Цирельсон В.Г. Химическая связь и межмолекулярные взаимодействия. Конспект лекций по квантовой химии. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004.
5. 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**, N 8. – P. 1619.
6. Gilli G., Gilli P. *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory.* – UK: Oxford University Press, 2009.
7. Scheiner S. *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective.* – USA: Oxford University Press, 1997.
8. Степанов Н.Ф. // *Сорос. обр. журнал.* – 2001. – **7**, № 2. – С. 28.
9. Jeffrey G.A., Saenger W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures.* – Germany: Springer-Verlag, 1991.
10. Desiraju G.R., Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.* – USA: Oxford University Press, 1999.
11. Vuemi G., Zuccarello F. // *THEOCHEM.* – 2002. – **581**. – P. 71.
12. Варфоломеева В.В. // *Журн. общ. химии.* – 2007. – **77**, № 11. – С. 1835.
13. Sanz P., Yanez M., Mo O. // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – **106**, N 18. – P. 4661.
14. Sheu S.-Y., Schlag E.W., Selzle H.L., Yang D.-Y. // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – **113**, N 15. – P. 5318.
15. Steiner T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – **41**. – P. 48.
16. Takahashi O., Kohno Y., Nishio M. // *Chem. Rev.* – 2010. – **110**, N 10. – P. 6049.
17. Scheiner S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 13860.
18. Hujo W., Grimme S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 13942.
19. Thakur T.S., Kirchner M.T., Blaser D., Boese R., Desiraju G.R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 14076.
20. Goswami M., Arunan E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 14153.
21. Liu X., Xu Y. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 14235.
22. Nishio M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 13873.
23. Schmies M., Patzer A., Fujii M., Dopfer O. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 13926.
24. Чернобровкин М.Г. Определение аминокислот и их оптических изомеров в виде *o*-фталевых и дан- сильных производных методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Дис. ... канд. хим. наук. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006.
25. Израелаивили Д.Н. Межмолекулярные и поверхностные силы. – М.: Научный мир, 2011.
26. Rappe A.K., Bernstein E.R. // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – **104**, N 26. – P. 6117.
27. Patey M.D., Dessent C.E.H. // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – **106**, N 18. – P. 4623.
28. Shin-ya K., Sugeta H., Shin S., Hamada Y., Katsumoto Y., Ohno K. // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – **111**, N 35. – P. 8598.
29. Butz P., Kroemer R.T., Macleod N.A., Robertson E.G., Simons J.P. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – **105**, N 6. – P. 1050.
30. Oprea T.I. // *J. Comput. Aided Mol. Des.* – 2000. – **14**. – P. 251.
31. Хельтве Х.-Д., Зипль В., Роньян Д., Фолькерс Г. Молекулярное моделирование: теория и практика. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.

32. *Godfrey P.D., Hatherley L.D., Brown R.D.* // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – **117**, N 31. – P. 8204.
33. *Yao J., Im H.S., Foltin M., Bernstein E.R.* // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**, N 26. – P. 6197.
34. *Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.* // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**, № 9. – С. 1744.
35. *Varfolomeeva V.V., Terentev A.V.* In: Carbon Black: Production, Properties and Uses. / Eds. I.J. Sanders, T.L. Peeten. – USA: Nova Science Publishers, Inc., 2011. – P. 93 – 114.
36. *Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – **50**, N 6. – P. 583.
37. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. – СПб.: СПбГУ, 2005.
38. *Baker A.W., Shulgin A.T.* // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – **80**, N 20. – P. 5358.
39. *Oki M., Iwamura H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1959. – **32**, N 10. – P. 1135.
40. *Rozas I., Alkorta I., Elguero J.* // J. Phys. Chem. A. – 1997. – **101**, N 49. – P. 9457.
41. *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**, N 8. – P. 1637.
42. *Протокол заседания 2 февраля 1895 года* // ЖРФХО. – 1895. – **27**, отд. 1. – С. 61.
43. *Жизнь, труды и изобретения (Юбилейный сборник, посвященный 55-летию научной работы почетного академика М.А. Ильинского)* / отв. ред. А.Е. Порай-Кошиц. – М.: АН СССР, 1938.
44. *Werner A.* // Z. Anorg. Chem. – 1895. – **9**, N 1. – P. 382.
45. *Ильинский М.А.* // ЖРФХО. – 1897. – **29**, отд. 1. – С. 346.
46. *Nernst W.* // Z. Phys. Chem. – 1891. – **8**, N 1. – P. 110.
47. *Auwers K.* // Z. Phys. Chem. – 1893. – **12**. – P. 689.
48. *Auwers K.* // Z. Phys. Chem. – 1894. – **15**. – P. 33.
49. *Auwers K.* // Z. Phys. Chem. – 1895. – **18**. – P. 595.
50. *Auwers K.* // Ber. Deutsch. Chem. Ges. – 1895. – **28**. – P. 2878.
51. *Auwers K., Orton K.J.* // Z. Phys. Chem. – 1896. – **21**. – P. 337.
52. *Соколов Н.Д.* // Успехи физ. наук. – 1955. – **57**, N 2. – С. 205.
53. *Werner A.* // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1902. – **322**, N 3. – P. 261.
54. *Moore T.S., Winmill T.F.* // J. Chem. Soc., Trans. – 1912. – **101**. – P. 1635.
55. *Latimer W.M., Rodebush W.H.* // J. Am. Chem. Soc. – 1920. – **42**, N 7. – P. 1419.
56. *Marechal Y.* The Hydrogen Bond and the Water Molecule: The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media. – Netherlands: Elsevier, 2007.
57. *Lewis G.N.* Valence and the Structure of Atoms and Molecules. – USA: Chemical Catalog Company, 1923.
58. *Kryachko E.S.* In: Hydrogen Bonding – New Insights / Ed. S.J. Grabowski. – The Netherlands: Springer, 2006. – P. 293 – 336.
59. *Соловьев Ю.И., Трифионов Д.Н., Шамин А.Н.* История химии. – М.: Просвещение, 1984.
60. *Heitler W., London F.* // Z. Phys. A: Hadrons Nucl. – 1927. – **44**, N 6-7. – P. 455.
61. *London F.* // Z. Phys. A: Hadrons Nucl. – 1928. – **46**, N 7-8. – P. 455.
62. *Pauling L.* // Proc. Nat. Acad. Sci. – 1928. – **14**, N 4. – P. 359.
63. *Pauling L.* // J. Am. Chem. Soc. – 1931. – **53**, N 4. – P. 1367.
64. *Паулинг Л.* Природа химической связи. – Л.: Госхимиздат, 1947.
65. *Moelwyn-Hughes E.* // J. Chem. Soc. – 1938. – P. 1243.
66. *Harms H.* // Z. Phys. Chem. B. – 1939. – **43**. – P. 257.
67. *Davies M.* // Trans. Far. Soc. – 1940. – **36**. – P. 333.
68. *Briegleb G.* // Z. Phys. Chem. B. – 1941. – **51**. – P. 9.
69. *Pople J.A.* // Proc. R. Soc. A. – 1951. – **205**, N 1081. – P. 163.
70. *Bauer E., Magat M.* // J. Phys. Rad. – 1938. – **9**. – P. 319.
71. *Coggeshall N.* // J. Chem. Phys. – 1950. – **18**. – P. 978.
72. *Grabowski S.J., Leszczynski J.* In: Hydrogen Bonding – New Insights / Ed. S.J. Grabowski. – The Netherlands: Springer, 2006. – P. 487 – 512.
73. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог-МГУ, 2000.
74. *Варфоломеева В.В.* // Журн. общ. химии. – 2011. – **81**, № 9. – С. 1473.
75. *Соколов Н.Д.* // Докл. АН. – 1947. – **58**. – С. 611.
76. *Соколов Н.Д.* // ЖЭТФ. – 1952. – **23**. – С. 315.
77. *Kollman P.A., Allen L.C.* // Theor. Chem. Acc.: Theor., Comput., Model. – 1970. – **18**, N 4. – P. 399.
78. *Dreyfus M., Pullman A.A.* // Theor. Chem. Acc.: Theor., Comput., Model. – 1970. – **19**, N 1. – P. 20.
79. *Morokuma K.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**, N 3. – P. 1236.
80. *Coulson C.A.* // Research (London). – 1957. – **10**. – P. 149.
81. *Utneyama H., Morokuma K.* // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – **99**, N 5. – P. 1316.
82. *Lii J.-H., Allinger N.L.* // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**, N 46. – P. 11903.
83. *Morokuma K., Winick J.R.* // J. Chem. Phys. – 1970. – **52**, N 3. – P. 1301.
84. *Coulson C.A., Danielsson U.* // Arkiv Fysik. – 1954. – **8**, N 24. – P. 239.

85. Coulson C.A., Danielsson U. // *Arkiv Fysik*. – 1954. – **8**, N 24. – P. 245.
86. Jablonski M., Kaczmarek A., Sadlej A.J. // *J. Phys. Chem. A*. – 2006. – **110**, N 37. – P. 10890.
87. Коулсон Ч. Валентность. – М.: Мир, 1965.
88. Arunan E. Definitions of a Hydrogen Bond. India: Indian Institute of Science, 2005.
89. Gordy W., Stanford S.C. // *J. Chem. Phys.* – 1940. – **8**, N 2. – P. 170.
90. Hammett L.P. // *J. Chem. Educ.* – 1940. – **17**, N 3. – P. 131.
91. Curran B.C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1945. – **67**. – P. 1835.
92. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991.
93. Vuemi G. In: *Hydrogen Bonding – New Insights* / Ed. S.J. Grabowski. – The Netherlands: Springer, 2006. – P. 51 – 107.
94. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
95. Толстой П.М. Определение положения протона в сильных водородных связях по изотопным эффектам в спектрах ЯМР ¹³C в растворах. – Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – СПб.: СПбГУ, 2004.
96. Miller B.J., Lane J.R., Kjaergaard H.G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13**. – P. 14183.
97. Varfolomeeva V.V., Terentev A.V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – **17**. – P. 24282.
98. Baker E.N., Hubbard R.E. // *Progr. Biophys. Mol. Biol.* – 1984. – **44**, N 2. – P. 97.
99. Langley C.H., Allinger N.L. // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – **107**, N 26. – P. 5208.
100. Fabiola F., Bertram R., Korostelev A., Chapman M.S. // *Protein Sci.* – 2002. – **11**, N 6. – P. 1415.
101. Parthasarathi R., Subramanian V. In: *Hydrogen Bonding – New Insights* / Ed. S.J. Grabowski. – Dordrecht: Springer, 2006. – P. 1 – 50.
102. Novoa J.J., Mota F., D'Oria E. In: *Hydrogen Bonding – New Insights* / Ed. S.J. Grabowski. – Dordrecht: Springer, 2006. – P. 193 – 244.
103. Голубев Н.С., Денисов Г.С., Шрайбер В.М. Водородная связь / Ред. Н.Д. Соколов. – М.: Наука, 1981. – С. 212 – 254.
104. Dickinson J.A., Hockridge M.R., Kroemer R.T., Robertson E.G., Simons J.P., McCombie J., Walker M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – **120**, N 11. – P. 2622.
105. Ващенко А.В., Афонин А.В. // *Журн. структур. химии*. – 2014. – **55**, № 4. – С. 671.
106. Kovacs A., Szabo A., Hargittai I. // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – **35**, N 10. – P. 887.
107. Carlson G.L., Fateley W.G. // *J. Phys. Chem.* – 1973. – **77**, N 9. – P. 1157.
108. Скворцов И.М., Колесников С.А. // *Журн. физ. химии*. – 1973. – **47**, № 4. – С. 785.
109. Денисов Г.С., Шейх-Заде М.И., Эскина М.В. // *Журн. структур. химии*. – 1977. – **27**, № 6. – С. 1049.
110. Schleyer P. von R., Wintner C., Trifan D.S., Bacsai R. // *Tetrahedron Lett.* – 1959. – **1**, N 14. – P. 1.
111. Krueger P.J., Mettee H.D. // *Tetrahedron Lett.* – 1966. – **7**, 15. – P. 1587.
112. Baker A.W., Bublitz D.E. // *Spectrochim. Acta*. – 1966. – **22**, N 10. – P. 1787.
113. Kirchner H.H., Richter W. // *Z. Phys. Chem.* – 1972. – **81**, N 5-6. – P. 274.
114. Badger R.M., Bauer S.H. // *J. Phys. Chem.* – 1937. – **5**, N 11. – P. 839.
115. Joesten M.D., Drago R.S. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – **84**, N 20. – P. 3817.
116. Epley T.D., Drago R.S. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – **89**, N 23. – P. 5770.
117. Purcell K.F., Stikeleather J.A., Brunk S.D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – **91**, N 15. – P. 4019.
118. Sherry A.D., Purcell K.F. // *J. Phys. Chem.* – 1970. – **74**, N 19. – P. 3535.
119. Iogansen A.V., Rassadin B.V. // *J. Appl. Spectroscop.* – 1969. – **11**, N 5. – P. 1318.
120. Иоансен А.В. Водородная связь / Ред. Н.Д. Соколов. – М.: Наука, 1981. – С. 112 – 155.
121. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
122. Estatio S.G., do Couto P.C., Cabral B.J.C., da Piedade M.E.M., Simoes J.A.M. // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – **108**, N 49. – P. 10834.
123. Grabowski S.J. // *J. Phys. Chem. A*. – 2001. – **105**, N 47. – P. 10739.
124. Wojtulewski S., Grabowski S.J. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **378**, N 3-4. – P. 388.
125. Бурштейн К.Я., Исаев А.Н. // *Журн. структур. химии*. – 1986. – **27**, N 3. – P. 8.
126. Жанпеисов Н.У., Пельменичиков А.Г., Жидомиров Г.М. // *Журн. структур. химии*. – 1987. – **28**, N 1. – P. 3.
127. Войтюк А.А., Близнюк А.А. // *Журн. структур. химии*. – 1987. – **28**, N 1. – P. 8.
128. Шалабай А.В. Внутримолекулярная водородная связь в органических соединениях с планарным квазициклом; квантовохимическое рассмотрение. Дис. ... канд. хим. наук. – Саратов: СГУ, 2005.
129. Weintraub H.J.R., Hopfinger A.J. // *J. Theor. Biol.* – 1973. – **41**, N 1. – P. 53.
130. Allinger N.L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – **99**, N 25. – P. 8127.
131. Allinger N.L., Kok R.A., Imam M.R. // *J. Comput. Chem.* – 1988. – **9**, N 6. – P. 591.
132. Allinger N.L., Yuh Y.H., Lii J.-H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – **111**, N 23. – P. 8551.
133. Lii J.-H., Allinger N.L. // *J. Phys. Org. Chem.* – 1994. – **7**, N 11. – P. 591.
134. Mohan N., Suresh C.H. // *J. Phys. Chem. A*. – 2014. – **118**, N 9. – P. 1697.
135. Jeziorski B., Moszynski R., Szalewicz K. // *Chem. Rev.* – 1994. – **94**, N 7. – P. 1887.

136. *Szalewicz K.* // WIREs. Comput. Mol. Sci. – 2012. – **2**, N 2. – P. 254.
137. *Riley K.E., Ford Jr. C.L., Demouchet K.* // Chem. Phys. Lett. – 2015. – **621**. – P. 165.
138. *Барташевич Е.В.* Структурная организация и количественные дескрипторы физико-химических свойств соединений с галогенными связями по данным о распределении электронной плотности. Дис. ... д-ра хим. наук. – Челябинск: ЮУрГУ, 2015.
139. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. – 1991. – **91**, N 5. – P. 893.
140. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
141. *Senthilkumar L., Ghanty T.K., Ghosh S.K., Kollandaivel P.* // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**, N 46. – P. 12623.
142. *Shahi A., Arunan E.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – **16**. – P. 22935.
143. *Blanco M.A., Pendas A.M., Francisco E.* // J. Chem. Theory Comput. – 2005. – **1**, N 6. – P. 1096.
144. *Pendas A.M., Blanco M.A., Francisco E.* // J. Comput. Chem. – 2007. – **28**, N 1. – P. 161.
145. *García-Revilla M., Francisco E., Costales A., Pendas A.M.* // J. Phys. Chem. A. – 2012. – **116**, N 4. – P. 1237.
146. *Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P., Contreras-Garcia J., Cohen A.J., Yang W.* // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – **132**, N 18. – P. 6498.
147. *Contreras-García J., Johnson E.R., Keinan S., Chaudret R., Piquemal J.-P., Beratan D.N., Yang W.* // J. Chem. Theory Comput. – 2011. – **7**, N 3. – P. 625.
148. *Otero-de-la-Roza A., Johnson E.R., Contreras-Garcia J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – **14**. – P. 12165.
149. *Johnson E.R., Otero-de-la-Roza A.* // J. Chem. Theory Comput. – 2012. – **8**, N 12. – P. 5124.
150. *Saleh G., Gatti C., Presti L.L.* // Comp. Theor. Chem. – 2015. – **1053**. – P. 53.
151. *Киселёв А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высшая школа, 1986.
152. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. – М.: Химия, 1975.
153. *Буряк А.К., Даллакян П.Б., Киселев А.В.* // Докл. АН СССР. – 1985. – **282**, № 2. – С. 350.
154. *Варфоломеева В.В., Терентьев А.В., Буряк А.К.* // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 6. – С. 1033.
155. *McGuire R.F., Motanu F.A., Scheraga H.A.* // J. Phys. Chem. – 1972. – **76**, N 3. – P. 375.
156. *Бобылева М.С., Дементьева Л.А., Киселев А.В., Куликов Н.С.* // Докл. АН СССР. – 1985. – **283**, № 6. – С. 1390.
157. *Буряк А.К.* // Успехи химии. – 2002. – **71**, № 8. – С. 788.
158. *Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Новоселова О.В., Яшкина Е.А.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 12. – С. 2422.
159. *Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И., Сахаров В.М., Яшин Я.И., Карнаухов А.П., Буянова Н.Е., Куркчи Г.А.* Физико-химическое применение газовой хроматографии. – М.: Химия, 1973.
160. *Terent'ev A.V., Varfolomeeva V.V., Buryak A.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2009. – **83**, N 13. – P. 2331.
161. *Варфоломеева В.В., Терентьев А.В., Буряк А.К.* // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 4. – С. 655.
162. *Fox J.J., Martin A.E.* // Trans. Far. Soc. – 1940. – **36**. – P. 897.
163. *Buswell A.M., Rodebush W.H., Whitney R.McL.* // J. Am. Chem. Soc. – 1947. – **69**, N 4. – P. 770.
164. *Schleyer P. von R., Trifan D.S., Bacskai R.* // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – **80**, N 24. – P. 6691.
165. *Oki M., Iwamura H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1959. – **32**, N 9. – P. 950.
166. *Campbell I.D., Eglinton G., Raphael R.A.* // J. Chem. Soc. B: Phys. Org. – 1968. – P. 338.
167. *Lutskii A.E., Granzhan V.A., Shuster Ya.A., Zaitsev P.M.* // J. Appl. Spectroscop. – 1969. – **11**, N 5. – P. 1387.
168. *Abraham R.J., Bakke J.M.* // Tetrahedron. – 1978. – **34**, N 19. – P. 2947.
169. *Visser T., Van der Maas J.H.* // Spectrochim. Acta, Part A. – 1986. – **42**, N 5. – P. 599.
170. *Варфоломеева В.В., Терентьев В.А.* // Журн. общ. химии. – 1998. – **68**, № 12. – С. 1999.
171. *Martin M., Carbo R., Petrongolo C., Tomasi J.* // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – **97**, N 6. – P. 1338.
172. *Sun S., Bernstein E.R.* // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – **118**, N 21. – P. 5086.
173. *Mons M., Robertson E.G., Snoek L.C., Simons J.P.* // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **310**, N 5-6. – P. 423.
174. *Godfrey P.D., Jorissen R.N., Brown R.D.* // J. Phys. Chem. A. – 1999. – **103**, N 38. – P. 7621.
175. *Mardis K.L., Brune B.J., Vishwanath P., Giorgis B., Payne G.F., Gilson M.K.* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 19. – P. 4735.
176. *Wienkauf R., Lehrer F., Schlag E.W., Metsala A.* // Faraday Discuss. – 2000. – **115**. – P. 363.
177. *Lopez J.C., Cortijo V., Blanco S., Alonso J.L.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – **9**, N 32. – P. 4521.
178. *Xie M., Qi Y., Hu Y.* // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**, N 14. – P. 3060.
179. *Goldman I.M., Crisler R.O.* // J. Org. Chem. – 1958. – **23**, N 5. – P. 751.
180. *Spassov S.L., Simeonov M.F., Randall E.W.* // J. Mol. Struct. – 1981. – **77**, N 3-4. – P. 289.
181. *Martin D.E., Robertson E.G., Thompson C.D., Morrison R.J.S.* // J. Chem. Phys. – 2008. – **128**, N 16. – P. 164301-1.