

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 544.14

В.В. БУРДИН, Р.В. СЕВАСТЬЯНОВ

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР С СИЛЬНЫМИ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

На основании анализа литературных данных сделан вывод о том, что при протонировании органических молекул В в жидких бинарных системах В – АН образуются ионы $(В...Н...В)^+$ и $(А...Н...А)^-$ с сильной водородной связью, в которых протон делокализован между молекулами В или ионами A^- . Проведен анализ условий образования нейтральных структур с сильными водородными связями $(A^-...H^+...B)$. Показано, что важнейшим условием образования подобных структур является их сольватация в жидких растворах.

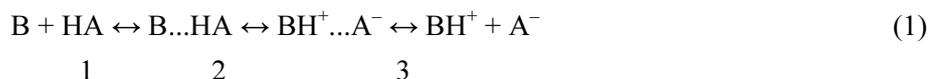
Ключевые слова: структура растворов, водородная связь, кислотно-основное взаимодействие, ион-молекулярное взаимодействие.

Введение

Водородные связи играют исключительную роль в образовании структуры жидких растворов, определяют их физические, химические и каталитические свойства. Они способствуют самоорганизации наночастиц в агрегаты, обладающие определенной формой, позволяют организовать подстройку размера и формы наночастиц, отвечают за морфологические изменения, протекающие в наночастицах. Водородные связи с туннелированием протона можно наблюдать во многих сложных молекулах, например ДНК или белках. Фундаментальным свойством протона в растворах является образование структур (или комплексов) с сильными водородными связями, где протон занимает промежуточное положение между двумя атомами или ионами. В работе проведено исследование условий образования подобных структур.

Результаты исследования и их обсуждение

При взаимодействии молекул АН и В с образованием водородной связи протон попадает в потенциальную яму с двумя минимумами, разделенными некоторым потенциальным барьером. При этом он может туннелировать к молекуле В с образованием иона BH^+ . Таким образом, взаимодействие между молекулой растворителя В и некоторой кислотой НА заключается в последовательном равновесном образовании молекулярных комплексов $B...НА$, ионных пар $BH^+...A^-$ и диссоциации последних на BH^+ и A^- :



Взаимодействие частиц в растворах этим не ограничивается, поскольку каждый из образующихся комплексов взаимодействует с молекулами растворителя. Экспериментально установлено [1–3], что в водных растворах сильных кислот, где кислотно-основное взаимодействие доходит до стадии диссоциации, простейшим устойчивым сольватом протона является не ион гидроксония H_3O^+ , а ион $H_5O_2^+$. Этот ион имеет структуру $(H_2O...H...OH_2)^+$, в которой протон образует две равные по силе водородные связи с молекулами воды и делокализован между ними. Расстояние между молекулами кислорода составляет примерно 0,24–0,25 нм, что заметно меньше, чем длины обычных Н-связей в чистой воде, равные 0,28–0,29 нм. Энергия присоединения молекулы воды к иону гидроксония составляет 32 ккал/моль и значительно превосходит энергию присоединения следующей молекулы воды. Из-за высокого значения энергии водородную связь в ионе $H_5O_2^+$ называют сильной водородной связью.

Делокализация протона в структуре с сильной водородной связью фактически означает, что высота барьера между двумя минимумами потенциальной функции меньше или сравнима с энергией нулевых колебаний протона, либо барьер вообще отсутствует.

Степень диссоциации кислоты НА в растворителе В определяется различными факторами, из которых трудно выделить какой-то доминирующий: энергии сродства к протону молекулы В и

иона A^- , энергии сольватации всех частиц растворителем В. Порядок величин всех перечисленных выше энергий 100–300 ккал/моль. При сложении этих огромных величин, как правило, получают единицы килокалорий на моль, которые и решают, дойдет ли взаимодействие (1) до стадии 3 – диссоциации кислоты. Например, экспериментальное значение pK_A для соляной кислоты в воде составляет (–7). Тогда изменение термодинамического потенциала при диссоциации соляной кислоты в воде $\Delta G_{\text{экср}} = -RT \ln K_A = -RT \ln 10^7 = -9,6$ ккал/моль при $T = 300$ К.

Стимулом для целого ряда экспериментов и теоретических расчетов, посвященных изучению гидратированного протона $H^+(H_2O)_n$, послужила работа Кебарле [4], в которой была изучена кинетика газофазных реакций $H^+(H_2O)_{n-1} + H_2O \leftrightarrow H^+(H_2O)_n$. Для этих реакций были вычислены изменения энтальпии ΔH и термодинамического потенциала ΔG . При последовательном уменьшении размера гидрата от $H^+(H_2O)_6$ до $H^+(H_2O)_3$ величины ΔH и ΔG линейно возрастают. Однако при переходе от $H^+(H_2O)_3$ к $H^+(H_2O)_2$ наблюдается резкий скачок ΔH и ΔG . Для $n = 2$ эти величины оказались равными $\Delta H = 32$ ккал/моль и $\Delta G = 24,3$ ккал/моль вместо значений $\Delta H = 24$ ккал/моль и $\Delta G = 16,8$ ккал/моль, диктуемых линейной зависимостью. Оценка энергетической выгодности сильной водородной связи дает величину $\Delta(\Delta G) = 24,3 - 16,8 = 7,5$ ккал/моль. Эта величина сравнима с $\Delta G_{\text{экср}}$ растворения HCl в воде и соответствует 5,5 единицам pK_A .

В ионе с сильной водородной связью $(V...H...V)^+$ лигандами могут быть не только молекулы воды, но и молекулы других растворителей. Например, в работах [5–7] при исследовании бинарных систем метанол – HCl, изопропанол – HCl, изобутанол – HCl по спектрам инфракрасного поглощения были экспериментально обнаружены ионы $(MeOH)_2H^+$, $(PrOH)_2H^+$, $(BuOH)_2H^+$. Молекулы, образующие комплекс с сильной водородной связью, в значительной степени теряют свою индивидуальность, что отражается на их колебательных спектрах. Одной из наиболее характерных особенностей ИК-спектров подобных структур является широкая полоса интенсивного непрерывного поглощения, которое, в первую очередь, свидетельствует о том, что потенциальная функция протона в ионе с сильной водородной связью существенно отличается от функции гармонического осциллятора.

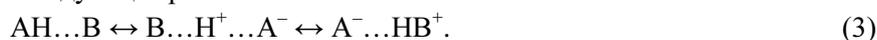
Итак, равновесие (1) можно продолжить следующим образом:



Ионизация оснований не сводится к простому протонированию, а представляет собой более сложный процесс. Во всех системах, где взаимодействие между молекулами кислоты АН и основания В доходит до стадии диссоциации кислоты, образуются ионы с сильными водородными связями $(V...H...V)^+$. Эта закономерность связана с энергетической выгодностью образования подобных комплексов, где протон делокализован между молекулами В. В свою очередь, сама возможность существования структур с сильными водородными связями может быть решающим фактором, определяющим диссоциацию кислоты, поскольку образование частиц $(V...H...V)^+$ сильно стабилизирует протонированное основание VH^+ в растворе.

Интересными примерами, показывающими роль образования комплексов с сильными водородными связями при переносе протона, являются бинарные системы HCl – Me_2NCOH (ДМФА – диметилформамид) и HCl – MeO_2SOH (МСК – метансульфоновая кислота). Эти системы были изучены в работах [8–10] методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Анализ спектров показал, что в растворах с избытком оснований, а также при соотношении компонент 1:1 полного переноса протона от молекулы основания к молекуле кислоты не происходит. Однако спектры этих систем становятся размытыми и малоинформативными. Отсутствуют полосы не только исходных компонентов, но и их ионных форм. Спектры были объяснены образованием нейтральных комплексов $(A^-...H^+...V)$ с частичным переносом протона. Важной отличительной особенностью этих спектров опять-таки является непрерывное поглощение, интенсивность которого, правда, в 2–3 раза меньше, чем в случае заряженных структур с сильной водородной связью. Нейтральные комплексы, в которых протон занимает промежуточное положение между анионом кислоты и молекулой основания, предложили называть квазионными парами [8–10].

Таким образом, возможно следующее равновесие:



Проведем анализ условий образования квазионных пар. Ясно, что структура с делокализацией протона существовать не может, если энергии сродства к протону аниона A^- и молекулы В отличаются слишком сильно. Для оценочных расчетов в качестве потенциала протона в структуре

$A^- \dots H^+ \dots B$ возьмем ступеньку с двумя бесконечными стенками (рис. 1). Такая потенциальная функция отражает собой две потенциальные ямы, относящиеся к аниону A^- и молекуле B . Высота ступеньки ΔE соответствует разности энергий сродства к протону частиц A^- и B . Считаем, что энергия сродства к протону аниона A^- больше и, следовательно, потенциальная яма вблизи аниона более глубокая.

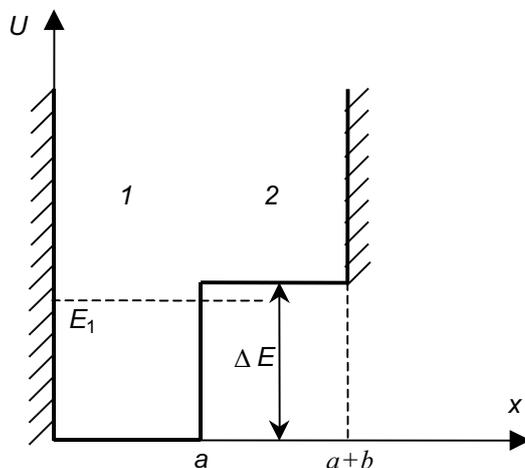


Рис. 1. Функция потенциальной энергии протона в структуре с сильной водородной связью $A^- \dots H^+ \dots B$

Рассмотрим состояния с уровнями энергии $E < \Delta E$. Решение уравнения Шредингера в областях 1 ($0 < x < a$) и 2 ($a < x < a+b$) с учетом условия $\psi_1(0) = 0$ имеет вид

$$\psi_1 = A \sin k_1 x; \quad (4)$$

$$\psi_2 = C \exp(k_2 x) + D \exp(-k_2 x), \quad (5)$$

где $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$; $k_2^2 = \frac{2m(\Delta E - E)}{\hbar^2}$.

Условие $\psi_2(a+b) = 0$, а также условия непрерывности волновой функции и её производной в точке $x = a$ приводят к уравнению

$$\frac{k_2}{k_1} \operatorname{tg} k_1 a = \frac{1 - \exp(2k_2 b)}{1 + \exp(2k_2 b)}. \quad (6)$$

Для того чтобы структура с промежуточным положением протона существовала, нужно, чтобы первый уровень энергии был выше или чуть ниже ступеньки ΔE (тогда протон будет туннелировать в область 2).

Рассмотрим случай, когда первый уровень энергии расположен чуть ниже уровня ступеньки ΔE так, что величина $(\Delta E - E_1)$ настолько мала, что выполняется условие $k_2 b \ll 1$. В этом приближении уравнение (6) примет вид

$$\operatorname{tg} k_1 a = -k_1 b. \quad (7)$$

Для оценки можно принять, что общая ширина ямы близка к соответствующей величине для иона $H_5O_2^+$: $a + b \approx 0,24$ нм. Если ширины ям аниона A^- и молекулы B равны, т.е. $a = b = 0,12$ нм, то решение уравнения (7), соответствующее первому уровню энергии, $k_1 a \approx 2,03 \approx 2$, откуда следует, что $E_1 = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$. Расчет при $a = 0,12$ нм дает величину $E_1 \approx 10^{-21}$ Дж, что соответствует примерно

600 Дж/моль или 0,15 ккал/моль. Примерно то же значение будет иметь и высота ступеньки ΔE .

Расчет вероятностей обнаружения протона в областях 1 и 2 при условиях, что первый уровень энергии E_1 расположен чуть ниже ступеньки и $a = b$, дает значения $p_1 = 70\%$ и $p_2 = 30\%$ соответственно. Если первый уровень энергии будет существенно ниже, чем величина ΔE , то вероятность туннелирования протона в область 2 резко уменьшится, протон будет локализован вблизи аниона A^- , что соответствует структуре со слабой водородной связью.

Даже если принять во внимание тот факт, что более глубокая яма аниона может иметь меньшую ширину, то оценка для ΔE возрастет, во всяком случае, не более чем на порядок. Действительно, пусть $b = 2a$. При этом $a = 0,08$ нм, что уже меньше средних значений длин обычных химических ковалентных связей с участием водорода. Тогда решение уравнения (7) $k_1 a \approx 2,3$ и, следовательно, $E_1 \approx \frac{2,6\hbar^2}{ma^2}$. Для $a = 0,08$ нм получаем $E_1 \approx 3 \cdot 10^{-21}$ Дж, что соответствует примерно

0,5 ккал/моль. Таким образом, структура с сильной водородной связью $A^- \dots H^+ \dots B$ может существовать, если энергии сродства к протону аниона A^- и молекулы B очень близки. Их разница может составлять десятые доли килокалорий на моль или, во всяком случае, по порядку величины не превышать единицы килокалорий на моль.

Большинство анионов имеют величины сродства к протону порядка 300 ккал/моль, тогда как обычные величины сродства к протону молекул органических оснований составляют лишь 150–200 ккал/моль. Очевидно, при такой разнице между этими величинами протон должен быть локализован вблизи аниона. Не случайно в газовой фазе квазионные пары до сих пор обнаружены не были.

Значит, основной причиной образования квазионных пар является их сильнейшая сольватация молекулами среды. Например, в системе $HCl - ДМФА$ при избытке основания квазионная пара $ДМФА \dots H^+ \dots Cl^-$ сольватирована. Молекулы ДМФА, сольватируя ион Cl^- , частично оттягивают на себя его электронную плотность, уменьшая его сродство к протону. И, наоборот, растворитель поляризует молекулу ДМФА, увеличивая ее сродство к протону. Для оценки жидкофазного сродства к протону в первом приближении можно было бы рассматривать величины: $P_{ж}(B) = P(B) + \Delta H_S(BH^+)$ для нейтральных оснований B и $P_{ж}(A^-) = P(A^-) - \Delta H_S(A^-)$ для анионных оснований, где $\Delta H_S(BH^+)$ и $\Delta H_S(A^-)$ – энтальпии сольватации соответствующих анионов. Для образования квазионной пары нужно, чтобы величины $P_{ж}(B)$ и $P_{ж}(A^-)$ для основания и аниона не слишком сильно отличались друг от друга. Следовательно, сумма величин $\Delta H_S(BH^+) + \Delta H_S(A^-)$ должна быть близка к 100 ккал/моль. Эта величина является реальной, поскольку теплоты растворения ионов в полярных растворителях, отвечающие ион-дипольным взаимодействиям, составляют в среднем 30–50 ккал/моль, в воде и спиртах достигают значений 80–90 ккал/моль.

Интересно отметить, что в квазионной паре разница величин энергий сродства к протону $P_{ж}(B)$ и $P_{ж}(A^-)$, которая по порядку величины должна составлять десятые доли ккал/моль, сопоставима с энергией теплового движения молекул. Действительно, при температуре $T = 300$ К величина $RT = 0,6$ ккал/моль. Поэтому, в сущности, можно говорить просто о выравнивании величин $P_{ж}(B)$ и $P_{ж}(A^-)$ при образовании квазионных пар.

Отличительной особенностью бинарных жидких систем $HCl - ДМФА$ и $MCK - ДМФА$ по сравнению с растворами сильных кислот в воде и спиртах является возможность изменения концентраций реагентов в очень широкой области. Растворы $HCl - ДМФА$ существуют даже при заметном избытке HCl , концентрации компонент системы $MCK - ДМФА$ можно изменять вообще во всем диапазоне от 0 до 100 %. Анализ колебательных спектров данных систем [8–10] при избытке кислоты показал, что равновесие (1) доходит до стадии 3 протонирования основания. Полосы, характерные для несвязанных молекул основания B , в спектрах полностью исчезают. При этом в ИК-спектрах систем появляется характерное для ионов с сильной водородной связью непрерывное поглощение, которое свидетельствует об образовании ионов с сильной водородной связью. Но ион BH^+ не может быть сольватирован молекулами B с образованием сильной водородной связи ввиду отсутствия молекул B в растворах при избытке кислоты. К тому же количественный анализ спектров показал, что в системе при избытке кислоты на каждую молекулу основания расходуются две молекулы кислоты, а не наоборот. В [8–10] был сделан вывод о том, что анион A^- сольватируется молекулой кислоты AH с образованием отрицательно заряженного комплекса с сильной симметричной H -связью с делокализацией протона $(A \dots H \dots A)^-$. В случае системы $HCl - ДМФА$ образуются комплексы $(Cl \dots H \dots Cl)^-$, а в системе $HCl - MCK$ – комплексы $(MeO_2SO \dots H \dots OSO_2Me)^-$. Образование таких частиц является сильнейшей стабилизацией аниона кислоты A^- и приводит к выигрышу энергии порядка нескольких килокалорий на моль, что может являться решающим фактором для переноса протона от молекулы кислоты к молекуле основания.

Таким образом, равновесие (1) при избытке кислоты можно продолжить следующим образом:



Итак, образование структур с сильной водородной связью является характерной чертой строения жидких бинарных растворов кислота АН – основание В. Возможность выравнивания энергий сродства к протону аниона A^- и молекулы В за счет сольватации приводит к образованию нейтральных устойчивых комплексов с сильной водородной связью $A^- \dots H^+ \dots B$. Такие структуры могут существовать только в конденсированной среде при разности энергий жидкофазного сродства к протону аниона A^- и молекул В, сопоставимой с энергией теплового движения молекул. Процесс протонирования основания В всегда связан с образованием ионов с сильной водородной связью $(B \dots H \dots B)^+$ или $(A \dots H \dots A)^-$ в зависимости от концентрации компонентов. Структуры с сильной водородной связью являются фундаментальным свойством протона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Винник М.И. // Журн. структ. химии. – 1973. – № 1. – С. 17–23.
2. Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Винник М.И. // Журн. физ. химии. – 1977. – № 1. – С. 245–250.
3. Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Винник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 6. – С. 1255–1260.
4. Kebarle P., Searles S., Zolla A., et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – No. 89. – P. 6393.
5. Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б., Винник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1992. – № 1. – С. 2261–2265.
6. Бурдин В.В., Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б. // Там же. – 1995. – № 9. – С. 1753–1756.
7. Бурдин В.В., Майоров В.Д., Волошенко Г.И. и др. // Там же. – 1998. – № 12. – С. 2496–2500.
8. Майоров В.Д., Сыроева С.Г., Темкин О.Н., Кислина И.С. // Там же. – 1994. – № 9. – С. 1577–1581.
9. Бурдин В.В., Кислина И.С., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. // Там же. – 1998. – № 1. – С. 48–51.
10. Бурдин В.В., Кислина И.С., Майоров В.Д. и др. // Там же. – 1998. – № 12. – С. 2484–2489.

Пермский государственный технический университет, г. Пермь, Россия
E-mail: elenaburdi@mail.ru
romanVS@List.ru

Поступила в редакцию 13.04.10.