МЕТОД ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ВОДОРОДНЫХ МОСТИКОВ XHY (X, Y = O, N, F, Cl)

Г. В. Юхневич, Е. Г. Тараканова

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Выполнен завершающий этап исследования зависимостей между параметрами водородных мостиков, в состав которых входят атомы O, N, F и Cl. Оригинальная формула $e^{-((r^{XH}-r_0^{XH})/b^{XHX})^{5/3}}+e^{-((r^{YH}-r_0^{YH})/b^{YHY})^{5/3}}=1$ (1), характеризующая соотношение между параметрами линейных фрагментов XH···Y (r^{XH}_0, r^{YH}_0 – длины связей в свободных молекулах, b^{XHX}, b^{YHY} – коэффициенты размерности), была применена для описания межатомных расстояний в изученных физическими методами фрагментах FHF (данные ЯМР, вращательной и колебательно-вращательной спектроскопии), FHN (данные РСА) и в рассчитанных методом квантовой химии (B3LYP/6-31++G(d,p)) фрагментах FHO, FHN, $(OHO)^-$. Построение «экспериментальных» (формула (1) содержит измеренные значения r_0 и r_{sym}) и «расчетных» (формула (1) содержит рассчитанные значения r_0 и r_{sym}) теоретических кривых проводилось на основании данных табл. 1. В итоге показано, что расхождение теоретической кривой с результатами рентгеноструктурных измерений не превышает 0.125 Å, а точность описания остальных наборов данных такая же, как и в изученных ранее H-связанных фрагментах XHX и XHY (< 0.05 Å). При этом теоретические зависимости, относящиеся к одному и тому же мостику, близки между собой: отклонение кривых, воспроизводящих результаты расчета, от соответствующих кривых, описывающих экспериментальные данные, не превышает 0.03 Å.

Таблица 1. Значения параметров r_0 (Å), r_{sym} (Å) и b, используемые в формуле (1) для описания взаимосвязи между длинами ковалентной и водородной связей в мостиках OHO, NHN, FHF и ClHCl.

Водородный мостик	r_0		r_{sym}		b	
	Эксперим.	Расчет	Эксперим.	Расчет	Эксперим.	Расчет
OHO	0.950	0.965	1.215	1.200	0.3302	0.2928
NHN	1.010	1.010	1.290	1.280	0.3489	0.3613
FHF	0.917	0.928	1.152	1.143	0.2928	0.2679
ClHCl	-	1.287	-	1.582	-	0.3676

С помощью формулы (1) получены зависимости $r^{XX}(r^{XH})$ и $r^{XY}(r^{YH})$. Они позволяют, зная длину любого водородного мостика, образованного атомами O, N и F, найти положение его протона. Установлено, что определение «квазисимметричная водородная связь», в основу которого положена инвариантность расстояния r^{XX} при смещении протона на 0.1 Å, применимо к фрагментам OHO, FHF, NHN и ClHCl. Показано, что длина водородного мостика остается примерно постоянной (не более чем на 0.1 Å превосходит минимальную длину), если кратности его связей превышают значение 0.1. При этом смещение центрального протона может достигать 0.2–0.3 Å.