

УДК 541.571.9

## СЛАБЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

*В. К. Погорелый*

Обобщены литературные данные о свойствах водородных связей с участием элементов III, IV и V периодов. Сделана попытка установить, какие факторы оказывают определяющее воздействие на изменение протоно- и электронодонорной способности в рядах однотипных соединений, которые образуют элементы различных периодов и групп.

Библиография — 222 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	602
II. Водородная связь с участием соединений серы . . . . .	603
III. Изменение протоно- и электронодонорной способности в рядах однотипных соединений элементов V—VII групп периодической системы . . . . .	621
IV. Некоторые общие вопросы водородной связи . . . . .	631

## I. ВВЕДЕНИЕ

Водородные связи играют важную роль в различных химических, физических и биологических превращениях<sup>1</sup>. Этим обусловлен все возрастающий интерес к изучению различных систем с водородными связями. Однако большинство работ было направлено на исследования водородных связей соединений, образованных элементами II периода, такими как N, O, F и (в меньшей степени) C. В этой области накоплен и в значительной мере обобщен большой экспериментальный<sup>1–7</sup> и теоретический<sup>8–11</sup> материал. Водородные связи с участием элементов III и следующих периодов изучены значительно меньше. Сведения по этому вопросу носят отрывочный и часто противоречивый характер. До недавнего времени было принято считать<sup>1</sup>, что эти элементы либо не склонны к образованию водородных связей, либо дают лишь относительно слабые связи.

В последние годы интерес к так называемым слабым\* водородным связям существенно возрос в основном по двум причинам. Во-первых, ход химических процессов определяют не только сильные взаимодействия, связанные с большими изменениями энергии реагирующих частиц, но и взаимодействия слабые, влияющие на вероятность процесса, но практически не меняющие энергетического спектра реакции. Такие взаимодействия играют особо важную роль не только в химических, но и в биологических системах. Во-вторых, исследования подобного рода существенно расширяют представления о природе водородной связи.

В настоящем обзоре рассмотрены работы по слабым водородным связям, включающим атомы элементов V—VII групп периодической системы. Свойствам водородных связей с участием соединений серы посвящен отдельный раздел, так как после опубликования обзора<sup>12</sup>

\* Слабыми мы называем водородные связи, в образовании которых участвуют элементы III, IV и следующих периодов.

литература пополнилась большим числом количественных данных. В этот раздел включены также работы, показывающие, что свойства водородных связей между взаимодействующими молекулами определяют не только кинетику, но и механизм реакции быстрого протонного обмена. Особое внимание уделено выявлению факторов, определяющих характер изменения протоно- и электронодонорной способности в водородной связи в зависимости от электронной структуры атомов, т. е. от их положения в периодической системе.

Настоящая работа представляет собой обобщение и анализ имеющихся в литературе данных (по 1974 г. включительно) о свойствах слабых водородных связей и о влиянии этих связей на протолитические реакции, такие как тautомерия и быстрый протонный обмен.

## II. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

### 1. Меркаптаны и тиофенолы

#### а) Самоассоциация

Наличие в жидких меркаптанаах RSH и в их растворах в инертных растворителях самоассоциации за счет водородной связи SH...S не вызывает сомнений. В обзоре<sup>12</sup> подробно рассмотрены спектральные и физико-химические исследования по этому вопросу. Однако подавляющее большинство этих данных носит качественный характер. Количественные результаты по самоассоциации меркаптанов получены методом ЯМР в ряде работ Миллера и сотр.<sup>13-16</sup> В<sup>16</sup>, самоассоциация меркаптанов изучалась по зависимости химического сдвига протонов SH ( $\tau_{\text{SH}}$ ) от концентрации в растворе CCl<sub>4</sub> либо циклогексана. Измеренные величины констант димеризации ( $K$ ) свидетельствуют о том, что склонность к самоассоциации увеличивается в ряду: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH < n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH < i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH < n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH.

В работах<sup>16-24</sup> получены величины прочности водородной связи ( $\Delta H$ ) в самоассоциатах меркаптанов, аминомеркаптанов и меркаптоэфиров. По данным<sup>21</sup>, —ΔH водородных связей SH...S составляет 0,1—0,4 ккал/моль, а для связей SH...O в меркаптоэфирах —ΔH = 0,5—0,8 ккал/моль. В работе<sup>16</sup> прочность связи SH...S в самоассоциатах меркаптанов определялась из температурной зависимости  $\tau_{\text{SH}}$ . Как и в<sup>15</sup>, получены относительно низкие величины  $K$ . Оказалось, что прочность связи (—ΔH ≈ 1 ккал/моль) также невелика и мало зависит от природы заместителей. На малую прочность связи SH...S указывают результаты квантовохимических расчетов водородной связи в диаметрах H<sub>2</sub>S<sup>25-27</sup> (—ΔH ≈ 1,7 ккал/моль). С этими данными согласуются исследования<sup>28</sup> ИК-спектров некоторых меркаптанов при пониженных температурах. Склонность к самоассоциации повышается при переходе к аминомеркаптанам.

Как видно из табл. 1, меркаптаны образуют слабые водородные связи, прочность которых значительно меньше прочности аналогичных комплексов для спиртов. Это объясняется тем, что при переходе от кислорода к сере значительно понижается протоно- и электронодонорная способности в водородной связи (см. ниже).

При наличии в молекуле меркаптана электроотрицательных атомов, таких как O или N (меркаптоэфиры или аминомеркаптаны), склонность к самоассоциации должна увеличиваться, так как повышается протонодонорная способность группы SH, и появляется возможность образования водородных связей SH...O и SH...N с более сильными электронодонорами.

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические характеристики водородной связи в димерах некоторых меркаптанов

RSH	$K^{30^\circ}, M^{-1}$	$-\Delta H, \text{ ккал/моль}$	$-\Delta S, \text{ э. е.}$	Ссылка на литературу
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SH	0,0051	0,9	13	16
<i>изо</i> -C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SH	0,0050	0,8	13	16
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	0,0035	0,8	14	16
<i>трем</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	0,0014	1,1	16	16
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> SH	0,0001	0,7	15	16
HSH	—	1,7**	18	20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	—	1,2	—	17
R <sub>3-n</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH) <sub>n</sub> *	—	1,9—2,5**	—	19

\* Связь SH...N, в остальных случаях — SH...S.

\*\* Метод ИК-спектроскопии, в остальных случаях — ЯМР.

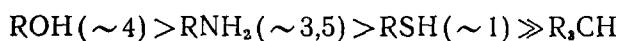
В работе <sup>29</sup> изучена самоассоциация *n*-замещенных тиофенолов. Обнаружено взаимодействие групп SH с гетероатомами заместителей. *n*-Амино- и *n*-фтортиофенолы самоассоциированы в большей степени, чем тиофенол, за счет образования связей SH...N и SH...F.

Структура самоассоциатов тиолов является в настоящее время наиболее дискуссионным вопросом. За исключением жестких систем, таких как в кристаллах, или фиксированных конфигураций, таких как в биополимерах, геометрию водородной связи трудно охарактеризовать. Так как линейная водородная связь обычно прочнее, можно предположить, что в растворе должны преимущественно образовываться открытые димеры (I). Действительно, в случае NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S и HF квантовохимические расчеты показывают, что димеры типа (I) энергетически предпочтительнее <sup>30—34</sup>. Однако относительно низкие величины энтропии водородной связи (табл. 1) можно объяснить образованием циклических димеров (II) <sup>16</sup>.



Вероятно, в растворе существуют структуры (I) и (II). По данным <sup>16, 28</sup>, для ароматических тиолов, помимо димеров (I) и (II), возможны комплексы с водородными связями SH...π, образование которых должно привести к дополнительному усложнению структуры раствора. Однако вывод <sup>15</sup> о тетрамерной структуре самоассоциатов тиофенола в растворе CCl<sub>4</sub> при нормальной температуре представляется сомнительным, так как в ИК-спектрах обнаруживаются полосы, соответствующие самоассоциатам более высокого порядка, чем димеры, только при низких температурах <sup>28</sup>.

Основываясь на данных <sup>16, 17, 35, 36</sup>, можно записать ряд по уменьшению ( $-\Delta H, \text{ ккал/моль}$ ) водородной связи в самоассоциатах алкильных соединений или гидридов различных элементов:



или



Очевидно, что этот ряд совпадает с рядом электроотрицательности тех же элементов.

## б) Ассоциация

Результаты изучения физико-химических свойств, а также спектральные исследования показали, что меркаптаны и тиофенолы в электронодонорных растворителях образуют ассоциаты за счет водородных связей SH...O, SH...N, SH...Cl и др. Однако количественных данных о свойствах таких связей относительно мало и они не систематизированы. Первые количественные характеристики ассоциации с участием тиофенола в качестве протонодонора получены методом ЯМР<sup>37-39</sup>. Обстоятельное исследование водородных связей в ассоциатах состава 1:1 некоторых меркаптанов с различными электронодонорами выполнено в<sup>40</sup>. Изучались водородные связи типов SH...S, SH...O, SH...O=C, SH...O=S, SH...O=P и SH...N. Оказалось, что прочность этих связей невелика (см. табл. 2) и мало меняется при замене электронодонора. Для одного и того же электронодонора прочность связи с различными алкилтиолами практически постоянна.

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические характеристики водородных связей некоторых меркаптанов с различными электронодонорами<sup>40</sup>

Донор	<i>t</i> , °C	$\Delta\tau_c$ , м. ю.	$10^2 \cdot K$ , M <sup>-1</sup>	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. с.
<i>изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH</i>					
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S	32,6	1,65	3,1	0,8	9,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	32,2	0,92	3,7	0,5	8,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	32,2	1,24	4,7	0,9	9,0
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	30,2	0,81	6,1	1,0	9,0
(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> SO	30,4	0,51	12,0	0,9	7,0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO	31,5	2,41	6,5	1,0	9,0
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO	44,2	15,28	2,0	1,1	11,0
CH <sub>3</sub> CN	31,2	0,45	13,0	0,6	6,0
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> CO	34,9	2,22	5,9	1,1	9,0
<i>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH</i>					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	34,2	0,95	17,0	0,9	6,0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO	34,2	1,47	12,0	1,0	8,0
<i>трем-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>PH</i>					
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S	36,0	0,38	14,0	0,7	6,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	36,0	1,23	3,4	0,6	9,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	35,2	0,97	6,4	0,9	8,0
O(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	31,9	1,06	5,5	0,6	8,0
HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	36,0	1,41	8,4	0,9	8,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	31,9	0,60	30,0	0,9	5,0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO	32,7	2,43	6,9	1,0	8,0

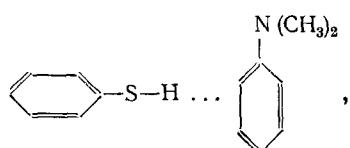
Как видно из табл. 2 и данных<sup>37, 38</sup>, для ассоциации тиолов с различными электронодонорами отсутствует какая-либо корреляция между величиной химического сдвига при комплексообразовании ( $\Delta\tau_c$ ) и прочностью связи \*. Величина константы равновесия *K* также не связана с прочностью связи<sup>40</sup>. Ее изменения для различных электронодоноров определяются главным образом изменением энтропии.

Водородные связи с участием тиофенола изучены несколько шире. Получены термодинамические характеристики водородной связи тиофенола с электронодонорами различного типа<sup>43, 44</sup>. Методом УФ-спектроскопии изучена ассоциация тиофенола, тиокрезола и *n*-бромтиофенола.

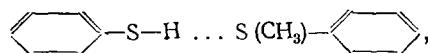
\* Слабой зависимостью  $\Delta\tau_c$  от температуры можно пренебречь<sup>41, 42</sup>.

нола с этилентритиокарбонатом<sup>45</sup>. На основании полученных констант димеризации ( $K_2, M^{-1}$ ) составлен ряд изменения протонодонорной способности изученных тиофенолов: *n*-Вг-тиофенол (0,87) > *n*-тиокрезол (0,75) > тиофенол (0,64). Этот ряд не совпадает с ожидаемой кислотностью тиофенолов<sup>46, 47</sup> (что отмечают и авторы<sup>45</sup>) и с выводами работы<sup>39</sup>. Возможно, отмеченные несоответствия вызваны неточностью в определении величин  $K_2$ .

В работе<sup>48</sup> методом ЯМР изучена ассоциация тиофенола и его производных с электронодонорами  $\pi$ - и  $\sigma$ -типов: анизолом, диметиланилином и тиоанизолом. На основании характера концентрационной и температурной зависимостей  $\tau_{\text{SH}}$  показано, что с диметиланилином тиофенол образует комплексы преимущественно  $\pi$ -типа



а с тиоанизолом в основном образует  $n$ -комpleksы:



для которых получено  $-\Delta H = 1,6 \text{ ккал/моль}$  и  $-\Delta S = 9,0 \text{ э. е.}$  В случае анизола оказалось, что вероятность образования  $n$ - и  $\pi$ -комплексов практически одинакова. Найдено, что водородная связь тиофенола с метилбутиловым эфиром характеризуется параметрами:  $-\Delta H = -2,7 \text{ ккал/моль}$  и  $-\Delta S = 9,6 \text{ э. е.}$  Сравнение теплот ассоциации тиофенола с этим эфиром и ацетоном показывают, что кетон образует более прочную связь ( $-\Delta H = 3,2 \text{ ккал/моль}$ )<sup>39</sup>. Этот результат противоречит мнению<sup>49</sup> о том, что эфиры должны давать более прочные водородные связи, чем кетоны, так как неподеленная электронная пара атома кислорода кетонов имеет больший  $s$ -характер (гибридизация  $sp^2$ ). Такая трактовка базируется только на донорно-акцепторной модели водородной связи и не учитывает вклада электростатического взаимодействия, которое для кетонов, вероятно, является существенным вследствие сильной поляризации связи в карбонильной группе.

Данные, полученные в<sup>37, 48</sup>, позволяют расположить изученные основания в ряд по убывающей  $\pi$ -электронодонорной способности к образованию водородных связей с тиофенолом:  $N,N$ -диметиланилин > анизол > > бензол > тиоанизол. Тиоанизол является худшим  $\pi$ -электронодонором, поскольку  $\pi$ -электронная плотность в его кольце может понижаться за счет  $\pi - d$ -сопряжения. Кроме того, в тиоанизоле  $p - \pi$ -сопряжение менее эффективно, чем, например, в анизоле, так как разность энергетических уровней  $p$ - и  $\pi$ -электронов ( $\Delta n = 1$ ) затрудняет взаимодействие этих орбиталей<sup>50</sup>. Эти предположения согласуются с характером изменения величин  $\sigma$ -констант Гамметта при переходе от алкокси- к  $S$ -алкильным заместителям<sup>51</sup>.

В работе<sup>52</sup> методом ЯМР изучено влияние электронной природы заместителей в молекулах как протонодонора, так и электронодонора на спектральные и термодинамические характеристики водородной связи  $\text{SH} \dots \text{O}=\text{C}$  в системе тиофенолы — ацетофеноны. Как и следовало ожидать, прочность ассоциатов растет по мере увеличения электронодонорной способности заместителей в ядре тиофенола. Зависимость

$\Delta H$  от  $\sigma$ -констант Гамметта описывается уравнением:

$$\Delta H_A = 2,2 + 1,9\sigma. \quad (1)$$

Энергия водородной связи увеличивается с ростом электронодонорной способности заместителей в молекуле ацетофенона:

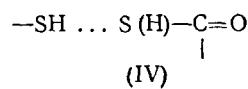
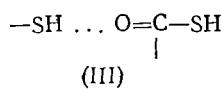
$$-\Delta H_B = 2,4 - 1,2\sigma. \quad (2)$$

Сравнение реакционных констант для обеих изученных серий ( $\rho_A/\rho_B = -1,6$ ) показывает, что изменение свойств протонодонора и донора электронов под влиянием заместителей в разной мере влияет на прочность водородной связи между тиофенолами и ацетофенолами. Изменение  $\Delta H$  водородной связи  $S-H \dots O=C$  в этой системе более чувствительно к изменению свойств протоно-, чем электронодонора.

При исследовании водородных связей  $OH \dots O$  между  $n$ -замещенными 2,6-ди-трет-бутилфенолами и анизолами или ацетофенонами<sup>53</sup> была получена обратная зависимость — изменение прочности связи  $OH \dots O$  оказалось более чувствительным к изменению свойств электронодонора. Сравнение свойств водородных связей  $SH \dots O=C$  и  $OH \dots O=C$  выявляет не только количественные различия (связь  $SH \dots O=C$  слабее), но и качественные — для водородной связи  $OH \dots O=C$  основную роль в изменении прочности играет изменение свойств протоноакцептора, а для связи  $SH \dots O=C$  — протонодонора.

Водородная связь тиофенола с уксусной кислотой изучена в<sup>54</sup>. Определены величины  $K^{45^\circ} = 0,38$  (мол. доли)<sup>-1</sup>;  $-\Delta H = 1,2$  ккал/моль и  $-\Delta S = 5,9$  э. е. Несмотря на значительно меньшую кислотность тиофенола по сравнению с уксусной кислотой ( $pK_a$  соответственно равны 6,52 и 4,76<sup>47</sup>), именно тиофенол служит протонодонором, а кислота — донором электронов. Причина этого, вероятно, состоит в том, что водородные связи  $OH \dots S$ , которые кислота могла бы образовывать в качестве протонодонора, не могут конкурировать по прочности со связями  $OH \dots O=C$  в димерах кислот, так как при переходе от кислорода к сере значительно ослабевают электронодонорные функции<sup>55-58</sup>.

В<sup>59</sup> изучена термодинамика водородной связи между замещенными тиофенолами и тиобензойными кислотами. Последние резко отличаются от уксусной кислоты протоно- и электронодонорными свойствами. И для этой системы оказалось, что при образовании водородных связей тиофенол служит протонодонором, а тиольная форма тиобензойной кислоты — электронодонором, несмотря на то, что тиофенол — более слабая кислота. Из двух возможных структур димеров:



структура (III), по-видимому, является более предпочтительной, так как водородные связи типа  $SH \dots S$  не могут конкурировать по прочности со связями типа  $SH \dots O$ . Отметим, что эффекты заместителей (табл. 3) находятся в согласии с предложенной структурой ассоциатов.

Таким образом, данные<sup>54, 59</sup> показывают, что при ассоциации тиофенола с уксусной и тиобензойной и, вероятно, с другими карбоновыми кислотами образуются преимущественно димеры, в которых тиофенол играет роль протонодонора, а карбонильная группа кислоты — электронодонора ( $SH \dots O=C$ ). Эти связи, вероятно, прочнее связей  $OH \dots S$  и, тем более, связей  $SH \dots S$ , которые могли бы образовываться, если бы

ТАБЛИЦА 3

Спектральные и термодинамические характеристики водородной связи в ассоциатах тиофенолов с тиобензойными кислотами

R	$\Delta\tau_c$ , м. д.	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.
$R_A - C_6H_4SH + C_6H_5COSH$			
2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,85	1,9	8,1
4-OCH <sub>3</sub>	1,58	2,0	8,1
4-CH <sub>3</sub>	2,08	2,1	9,6
H	1,52	2,1	8,3
4-Cl	1,70	2,2	9,3
2,5-Cl <sub>2</sub>	1,75	2,5	11,4
$C_6H_5SH + R_B - C_6H_4COSH + CCl_4$			
4-OCH <sub>3</sub>	1,58	2,0	6,6
H	1,52	1,7	6,2
4-Cl	1,41	1,6	6,9

кислота и тиофенол поменялись ролями, так как увеличение электроно-донорной способности при замене S на O в большей степени оказывается на энергии водородной связи, чем ослабление протонодонорной способности при переходе от OH к SH<sup>55</sup>.

Итак, структура комплексов и свойства водородных связей определяются не кислотностью или основностью взаимодействующих компонентов, а их протоно- и электронодонорной способностями, причем во многих случаях кислотность и протонодонорная способность изменяются антибатично (например, при переходе от тиофенола к фенолу кислотность уменьшается, а протонодонорная способность резко растет<sup>60-62</sup>).

### в) Внутримолекулярная водородная связь

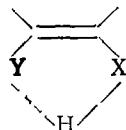
Наличие внутримолекулярных водородных связей SH...B (B=O, N или Cl) в *o*-замещенных тиофенолах отмечалось в работах<sup>63-69</sup>. Спектры ЯМР, ИК и измерения дипольных моментов серии замещенных тиофенолов подтверждают<sup>70</sup> наличие внутримолекулярной водородной связи в *o*-галоген-, *o*-метокси-, *o*-нитро- и *o*-карбометоксипроизводных. Внутримолекулярная связь SH...B вызывает заметное увеличение интенсивности полосы поглощения колебаний группы SH без существенного сдвига частоты. Намного прочнее наблюдалась водородная связь в *o*-карбометокситиофеноле, в молекуле которого может образовываться шестичленное хелатное кольцо за счет внутримолекулярной водородной связи.

В<sup>71</sup> показано, что группа SH не образует внутримолекулярной водородной связи в эфирах  $\alpha$ -меркаптокарбоновых кислот, тогда как в тиосалициловой кислоте и ее эфире такая связь сохраняется даже в ацетонитриле. По данным<sup>66</sup>, для водородной связи S—H...O=C в тиосалициловой кислоте  $-\Delta H = 0,9$  ккал/моль.

В отличие от  $\omega$ -N,N-диалкиламиномеркаптанов<sup>72</sup>, а аминотиофенолах наблюдается хелатирование за счет водородных связей SH...N или NH...S<sup>73</sup>. Из ИК-спектров следует, что в *o*-аминофенолах подобные связи не образуются либо они существенно слабее. Следовательно, протоно- и электронодонорные функции серы выше, чем у кислорода при образовании внутримолекулярных связей, тогда как в процессах ассоциации наблюдается обратная картина. Эти наблюдения согласуются с результатами расчетов меж- и внутримолекулярных водородных связей с участием атомов серы и кислорода<sup>74, 75</sup>.

В жестких системах, таких, как пятичленные хелаты с внутримолекулярными водородными связями, большие размеры атома серы, диффузность его 3 *p*-орбиталей обеспечивают лучшие по сравнению с кислородом условия для перекрывания взаимодействующих орбиталей при образовании связей.

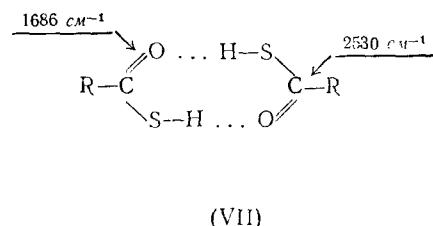
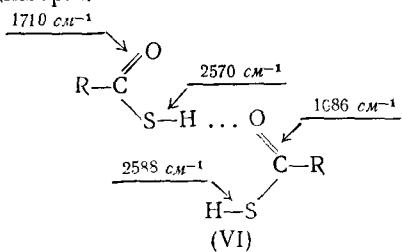
Следовательно, свойства внутримолекулярных водородных связей



определяются природой донора и акцептора протонов, степенью линейности связи  $\text{XH} \dots \text{Y}$  и расстоянием между донорным и акцепторным атомами<sup>78</sup>.

## 2. Тиокарбоновые и тиофосфорные кислоты

Тиокарбоновые кислоты  $\text{RC(O)SH}$  должны образовывать более прочные самоассоциаты, чем тиофенолы и меркаптаны, за счет водородных  $\text{SH} \dots \text{O=C}$ . Однако литературные данные по этому вопросу противоречивы. Так, в работе<sup>77</sup> высказано предположение о слабой самоассоциации тиоуксусной кислоты на основании наблюдавшегося понижения частоты и увеличения интенсивности ИК-полосы  $\nu_{\text{SH}}$  при переходе от газа к жидкости. В газовой фазе<sup>78</sup> и в растворе  $\text{CCl}_4$ <sup>79</sup> признаки самоассоциации тиоуксусной кислоты не обнаружены, что противоречит результатам работы<sup>80</sup>, в которой получена концентрационная зависимость интенсивности полос  $\nu_{\text{C=O}}$  и  $\nu_{\text{SH}}$  тиоуксусной и тиобензойной кислот, однозначно свидетельствующая об образовании водородных связей  $\text{SH} \dots \text{O=C}$ . Наблюдалась также зависимость величины химического сдвига протонов групп SH от концентрации тиобензойной кислоты в бензоле<sup>81</sup> и тиоуксусной кислоты в  $\text{CCl}_4$ <sup>82</sup>. Высказано<sup>83</sup> предположение, что тиоуксусная и тиобензойная кислоты образуют линейные и циклические димеры:

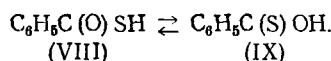


При понижении температуры вероятность образования циклической структуры (VII) увеличивается.

Все высказанные позволяет считать факт самоассоциации тиокарбоновых кислот установленным. Нами<sup>84, 85</sup> методом ЯМР получены данные о структуре и термодинамических характеристиках водородной связи в самоассоциатах *n*-замещенных тиобензойных кислот. Для незамещенной кислоты найдено  $-\Delta H = 6,2 \text{ ккал/моль}$  и  $-\Delta S = 21 \text{ э. е.}$ . Сравнение с данными<sup>86</sup> для бензойной кислоты ( $-\Delta H = 10,6 \text{ ккал/моль}$  и  $-\Delta S = 18,8 \text{ э. е.}$ ) показывает, что связи  $\text{S}-\text{H} \dots \text{O=C}$  значительно слабее, чем  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O=C}$ . Напротив, по сравнению с тиофенолами и меркаптанами тиобензойные кислоты самоассоциированы в значительно большей степени. Для тиобензойной кислоты величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  соответствуют, как показано в<sup>84</sup>, суммарному эффекту образования двух водородных

связей. Следовательно, димеры кислоты имеют циклическое строение (VII). Эти результаты относятся только к тиольной форме кислоты (VIII), так как в инертных растворителях присутствие тионовой (IX) формы не обнаружено<sup>87, 88</sup>.

В электронодонорных растворителях процесс комплексообразования сопровождается возникновением новой молекулярной структуры, обладающей подвижными протонами, которые быстро обмениваются с протонами групп OH растворителя (метанол, уксусная кислота). Вероятно, это связано с образованием в ощутимых количествах тионового таутомера вследствие смещения вправо по сравнению с раствором в  $\text{CCl}_4$  равновесия:



Объяснение такого влияния электронодонорных растворителей на состояние тиол-тионового равновесия следует, по нашему мнению, искать в сравнении свойств самоассоциатов и комплексов с растворителем, образуемых таутомерными формами (VIII) и (IX).

В результате комплексообразования с электронодонором (B) самоассоциаты кислоты (VII) разрушаются. Возникающие при этом ассоциаты тионовой формы  $C_6H_5C(S)O-H \cdots B$  прочнее, чем ассоциаты тиольной формы  $C_6H_5C(O)S-H \cdots B$ , так как гидроксильная группа — лучший донор протонов в водородной связи, чем сульфидильная. Это и приводит к появлению в растворе заметного количества тионового тautомера (IX).

ТАБЛИЦА

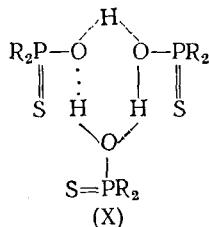
R	$\Delta\tau_c$ , м. д.	$K^{270}$ , (моль. доли) $^{-1}$	$-\Delta H$ , ккал/моль	$\sigma$
OCH <sub>3</sub>	1,33	0,40	5,7	-0,268
H	1,33	0,95	6,2	0,000
F	1,34	0,95	6,2	0,062
Cl	1,32	1,83	6,6	0,227

Нами изучено<sup>85</sup> также влияние заместителей на самоассоциацию тиобензойных кислот (см. табл. 4). Полученная зависимость между величинами  $\Delta H$  и  $\sigma$ -константами Гамметта позволяет считать, что определяющую роль в изменении прочности самоассоциатов тиобензойных кислот играет изменение протонодонорной способности сульфидильной группы. Изменение электронодонорной способности карбонильного кислорода имеет второстепенное значение и может повлиять только на величину, но не на знак реакционной константы  $\rho$  в уравнении Гамметта. Эта величина в случае тиобензойных кислот ( $\rho=1,8$ ) существенно меньше, чем найденная<sup>39</sup> для ассоциации тиофенолов с ацетоном ( $\rho=2,4$ ).

При переходе от моно- к дитиобензойной кислоте склонность к самоассоциации резко понижается. По данным ИК-спектров, уже в 20%-ном растворе в  $\text{CCl}_4$  все признаки самоассоциации дитиобензойной кислоты исчезают<sup>89</sup>. Это объясняется тем, что водородная связь  $\text{SH} \dots \text{S}=\text{C}$ , которая образуется в димерах дитиобензойной кислоты, много слабее связи  $\text{S}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}$  в димерах монотиобензойной кислоты.

В отличие от тиокарбоновых монотиофосфорные кислоты в инертных растворителях представлены в форме тионового таутомера<sup>90</sup>. Методом

ЯМР изучена<sup>91</sup> самоассоциация диэтилтиофосфиновой, О-этилметилтиофосфоновой и диэтилтиофосфорной кислот в растворе  $\text{CCl}_4$  по температурной и концентрационной зависимостям химического сдвига гидроксильных протонов. Анализ этих данных по методу Липперта<sup>92</sup> показал, что основным типом равновесия в растворе изученных кислот является равновесие мономер-тример. Установлено, что полученные для монотиокислот фосфора величины  $-\Delta H \approx 18$  ккал/моль соответствуют суммарному эффекту образования трех водородных связей типа  $\text{OH} \cdots \text{O}$  и что тримеры имеют циклическое строение:



Следовательно, фосфорильная сера не в состоянии конкурировать с кислородом гидроксильной группы в качестве донора электронов в водородной связи.

ТАБЛИЦА 5

**Спектральные и термодинамические характеристики водородной связи  
в самоассоциатах фосфороганических монотиокислот  $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$**

$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\tau_0$ , м. д.	$\Delta\tau_c$ , м. д.	$10^{-3} \cdot K^{400}$ , (мол·доли) $^{-2}$	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	3,80	1,47	4,0	18,0	41,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{CH}_3$	4,39	2,00	5,7	17,8	40,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	4,47	2,19	10,0	18,0	39,4

Приведенные в табл. 4 и 5 данные показывают, что при переходе от тиобензойных к тиофосфорным кислотам резко увеличивается способность образовывать самоассоциаты. Это обусловлено увеличением прочности водородной связи при замене сульфидильной группы на гидроксильную в качестве донора протонов, хотя при этом наблюдается существенный проигрыш в энтропии, вызванный усложнением структуры самоассоциатов.

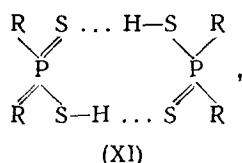
Таким образом, структура и свойства самоассоциатов монотиокислот зависят от положения тиол-тионового равновесия. В случае тиобензойных кислот, как указывалось выше, равновесие смешено в сторону тиольного таутомера, вследствие чего образуются циклические димеры (VII) с кислородом в качестве электронодонора, аналогичные димерам карбоновых кислот<sup>93</sup>. Для тиофосфорных кислот равновесие смешено в сторону тионовой формы, при этом димеры типа (VII) становятся менее устойчивыми вследствие ослабленной электронодонорной функции серы и образуются циклические тримеры (X) с донором — кислородом, подобные по структуре самоассоциатам спиртов<sup>94</sup>.

Самоассоциация дитиофосфорных кислот изучена более подробно. Так, в ИК-спектрах растворов диэтил- и диметилдитиофосфорных<sup>95</sup> и дифенил- и диэтилдитиофосфоновых<sup>96</sup> кислот в  $\text{CCl}_4$  наблюдали расщепление полосы  $\nu_{\text{SH}}$ . Дублетная структура этой полосы, зависимость относительной интенсивности ее компонент от концентрации и температуры объяснены самоассоциацией этих кислот с образованием связей  $\text{SH} \cdots \text{S}$ .

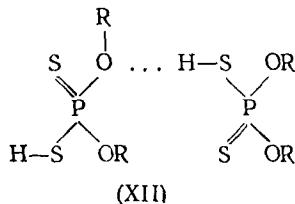
Самоассоциация такого же типа допускается в дитиофосфорной<sup>96</sup> и дифенилдитиофосфиновой<sup>97</sup> кислотах. Напротив, криоскопические измерения показывают<sup>98</sup>, что дитиофосфорные кислоты в бензольном растворе существуют в форме мономеров. Можно полагать, что в этой системе распад самоассоциатов вызван комплексообразованием кислоты с растворителем — бензолом. Возможность образования водородных связей типа SH...п в настоящее время не вызывает сомнения.

Ряд авторов<sup>99, 100</sup> полагают, что дублетная структура полосы  $\nu_{SH}$  обусловлена наличием двух поворотных изомеров с внутримолекулярными водородными связями между группами SH и атомами кислорода заместителя или серы в группе P=S.

Количественные исследования водородных связей в самоассоциатах дитиофосфорных кислот выполнены методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Так, в работах<sup>101, 102</sup> изучена прочность водородных связей в самоассоциатах ряда дитиофосфорных кислот и в их комплексах с диоксаном. Для дитиофосфиновых кислот авторы<sup>101, 102</sup> предлагают циклическую



а для дитиофосфоновых и дитиофосфорных кислот линейную димерную структуру самоассоциатов



Заметим, однако, что вывод о преимущественном образовании структуры (XII), сделанный<sup>101</sup> на основании сравнения величин  $\nu_{SH}$  в самоассоциатах и в комплексах с диоксаном, а также предположение о том, что акцепторная способность по отношению к протону у кислорода в заместителе RO выше, чем у тионной серы в группе P=S, представляются мало обоснованными. Следует также отметить, что те же авторы в<sup>102</sup> считают, что тиофосфорильная группа фосфиновых кислот образует более прочные ассоциаты, чем кислород заместителя фосфоновых и фосфорных кислот.

В работе<sup>103</sup> методом ЯМР изучена самоассоциация дитиокислот фосфора. В согласии с результатами<sup>101, 102</sup> показано, что основным типом равновесия в растворах этих кислот в CCl<sub>4</sub> или в циклогексане является равновесие мономер—димер. Величины  $\Delta H$  самоассоциации, полученные методами ИК- (табл. 6) и ЯМР-спектроскопии (табл. 7), с учетом ошибки эксперимента удовлетворительно совпадают.

Прочность комплексов (XI) дитиофосфиновых кислот изменяется в пределах 2,6—3,4 ккал/моль. Следовательно, энергия водородной связи SH...S=P близка к 1,5 ккал/моль. В случае дитиофосфоновых и дитиофосфорных кислот, как уже отмечалось, в качестве электронодонора могут выступать как атомы тионной серы, так и атомы кислорода замести-

ТАБЛИЦА 6

## Спектральные характеристики и прочность водородной связи дитиофосфорных кислот $R_1R_2PSSH$ в самоассоциатах и в их комплексах с диоксаном

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Самоассоциация		Комплекс с диоксаном	
		v <sub>SH...S(O)</sub> , см <sup>-1</sup>	—ΔH, ккал/моль	v <sub>SH...O</sub> , см <sup>-1</sup>	—ΔH, ккал/моль
η-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	η-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2405	3,2	2445	2,0
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2405	3,4	2440	—
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	2460	2,1	2470	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	2460	2,1	2470	—
CH <sub>3</sub>	η-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	2460	2,4	2470	—
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	2460	2,0	2470	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	2460	2,3	2460	1,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	2460	2,1	2460	1,5
CH <sub>3</sub> 		2460	2,4	2450	1,8

ТАБЛИЦА 7

## Спектральные термодинамические характеристики водородной связи в самоассоциатах кислот R<sub>n</sub>R<sub>m</sub>PSSH

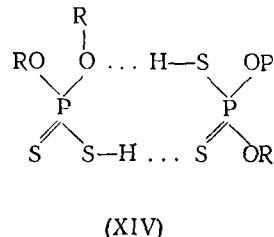
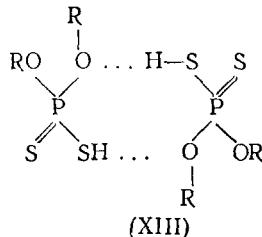
$R_1$	$\tau_{0, \text{м. д.}}$	$\Delta\tau_c, \text{м. д.}$	$K^{100},$ (мол. доли) $^{-1}$	$-\Delta H,$ ккал/моль	$-\Delta S,$ э. е.	$pK_a^*$	$-\Sigma\sigma_{\Phi}^{**}$
$C_2H_5$	8,07	2,75	1,4	2,7	8,0	5,06	2,202
$C_6H_5$	7,67	1,33	1,0	2,6	8,3	3,48	1,184
$CH_3^{***}$	7,42	2,00	1,9	3,0	8,2	3,16	1,179
$n-C_4H_9O$	7,42	1,43	1,8	3,6	10,3	—	0,822
$n-C_3H_7O$	7,40	1,48	2,0	3,5	9,8	—	0,630
$iso-C_4H_9O$	7,34	1,27	1,4	3,5	10,5	—	0,600
$iso-C_3H_7O$	7,50	1,45	2,9	3,6	9,7	2,94	0,582
$C_9H_5O$	7,30	1,58	1,1	2,7	8,2	2,84	0,425
$C_6H_5O$	5,67	2,00	14,0	4,3	8,5	2,41	0,122

\* Определено в 100%-ном спирте<sup>104</sup>.

<sup>105</sup> В. С. ЧОЛДАЕВИЧ

\*\*\*  $R_2 = C_2H_5O$ ; в остальных случаях  $R_1 = R_2$ .

теля. Поэтому эти кислоты помимо комплексов типа (XI) и (XII) могут давать структуры:



Вывод авторов<sup>101, 102</sup> о преимущественном образовании в случае фосфоновых и фосфорных кислот открытых димеров (XII) не согласуется с термодинамическими данными<sup>101–103</sup>. Так, энергия водородной связи SH...O дитиокислот фосфора с диоксаном составляет 1,5–1,8 ккал/моль<sup>101</sup>. Прочность связи того же типа, но с кислородом заместителя у атома фосфора, должна быть меньше, так как в этом случае электронодонор-

ная способность атома кислорода понижена за счет эффекта  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения<sup>106, 107</sup>. Как видно из табл. 7, энергия связи в самоассоциатах фосфоновых и фосфорных кислот меняется от 2,7 до 4,3 ккал/моль. Ясно, что только структура типа (XII) с одной водородной связью SH...O не объясняет наблюдаемые тепловые эффекты комплексообразования. Напротив, циклические структуры типов (XI), (XIII) и (XIV) соответствуют экспериментальным данным. Поэтому мы полагаем, что дитиофосфоновые кислоты, как и дитиофосфиновые, образуют в растворе инертных растворителей преимущественно циклические димерные самоассоциаты. Этот вывод дополнительно подтверждается близостью величин  $\Delta S$  самоассоциации, полученных для комплексов всех трех типов кислот (табл. 7).

При сопоставлении данных по самоассоциацииmono- и дитиокислот фосфора обнаруживаются их резкие различия<sup>108</sup>. Самоассоциаты монотиокислот имеют циклическую тримерную структуру, образованную водородными связями OH...O, тогда как дитиокислоты дают циклические димеры со связями SH...S и SH...O. Отмечалось, что переход от кислорода к сере сопровождается падением как протоно-, так и электронодонорной способности в водородной связи. Поэтому в основе резкого отличия величин  $K$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  исследованных самоассоциатов лежит не только изменение в количестве образующих комплексы водородных связей, но и изменение в их свойствах.

### 3. Водородные связи и реакции быстрого протонного обмена с участием групп SH

Ранее показано<sup>55, 109–119</sup>, что начальной стадией реакции переноса протонов между молекулами или ионами является образование промежуточного реакционного комплекса, в котором реакционные центры взаимодействующих частиц сближены водородными связями, и благодаря этому обеспечена наиболее выгодная для реакции их взаимная ориентация. Увеличение прочности водородной связи в промежуточном комплексе приводит к уменьшению высоты и ширины потенциального барьера реакции, что облегчает перенос протонов как по классическому механизму, так и в результате эффекта туннелирования. Эти причины лежат в основе наблюдавшихся корреляций между кинетическими и активационными параметрами реакций быстрого протонного обмена и термодинамическими характеристиками водородной связи между обменивающимися реагентами<sup>55</sup>.

Однако зависимость механизма реакций быстрого протонного обмена от структуры комплексов и свойств водородной связи между обменивающимися компонентами изучена еще недостаточно. Этот вопрос решался в работах<sup>54, 59, 120–122</sup> на примере реакций с участием групп SH, COOH, COSH. Реакции такого типа занимают важное место в различных биохимических процессах<sup>123</sup>.

В работах<sup>54, 120</sup> изучены методом ЯМР кинетика и механизм быстрого протонного обмена между группами SH серии замещенных тиофенолов и COOH уксусной кислоты при катализе ацетатом натрия. Установлено, что лимитирующая стадия реакции состоит в переносе протона от тиофенола к ацетат-иону в бимолекулярном комплексе, образованном водородными связями:



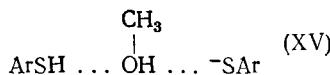
Рост константы скорости и падение энергии активации по мере увеличения электроноакцепторной способности заместителей в ядре тиофенола (табл. 8) отвечают предложенному механизму обмена (3).

ТАБЛИЦА 8

Кинетические и активационные параметры реакции быстрого протонного обмена между  $\text{ArSH}$  и  $\text{AcOH}$  при катализе  $\text{NaOAc}$

Заместитель	$k^{100} \cdot 10^{-2}$ , л/моль·сек	$E$ , ккал/моль	$\lg A$
2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,3	10,1	9,7
4-OCH <sub>3</sub>	10,5	9,5	9,7
H	16,2	9,3	9,7
4-Cl	49,0	8,9	9,9
2,5-Cl <sub>2</sub>	169,8	8,8	10,4

Интересно сопоставить эти данные с результатами исследования протонного обмена тиофенолов с метанолом в щелочной среде <sup>124</sup>, который идет в тримолекулярном комплексе

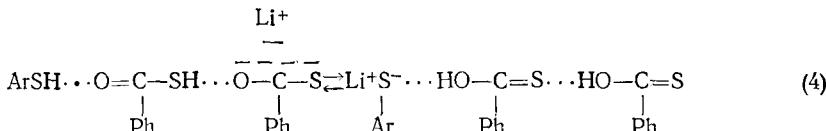


и лимитируется переносом протона от тиофенола к спирту. Энергия активации в этом случае значительно чувствительнее к влиянию заместителей в ядре тиофенола, чем в реакции (3). Это можно объяснить тем, что прочности водородных связей  $\text{AH} \dots \text{B}$  с участием сильного электронодонора (например,  $\text{B}=\text{OH}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ) и отличающихся по силе протонодоноров нивелированы, подобно различиям в силе кислот в очень основных растворителях. Поэтому нивелированы и зависящие от прочности водородных связей энергии активации обмена, идущего по таким связям.

Протонный обмен между группами  $\text{SH}$  и  $\text{COOH}$  в тиомолочной кислоте  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$ , между изопропилмеркаптаном и уксусной кислотой <sup>121</sup> и в меркаптоуксусной кислоте  $\text{HSCH}_2\text{COOH}$  <sup>122</sup> при катализе ацетатом натрия проходит в бинарном комплексе типа (3). Величины  $k$ ,  $E$  и  $\lg A$  равны:

Соединение	$10^{-2} k$ , л/моль · сек	$E$ , ккал/моль	$\lg A$
Тиомолочная кислота	3,6 (42° C)	11,8	10,7
Изопропилмеркаптан	0,1 (46° C)	14,2	10,8
Меркаптоуксусная кислота	7,1	12,4	8,5

В <sup>59</sup> изучен протонный обмен серии тиофенолов с тиобензойной кислотой, резко отличающейся от уксусной протоно- и электронодонорными свойствами. Установлено, что при катализе тиобензоатом лития лимитирующая стадия реакции включает перенос протонов в тримолекулярном комплексе, образованном водородными связями:



Этот комплекс возникает при ассоциации имеющихся в системе димеров  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH} \cdots \text{O}=\text{C}(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_5$  (III) с тиобензоатом лития, так как тримолекулярные столкновения молекул тиофенола, кислоты и катализатора маловероятны. Образование комплекса или его распад не могут лимитировать скорость обмена, так как представляют собой очень быстрые реакции образования или разрыва водородных связей.

Полученные данные о влиянии заместителей на кинетику реакции (4) позволили обосновать детальный механизм обмена. Возможны три схе-

мы: одностадийный синхронный перенос двух протонов (4) и двухстадийные ионизационные схемы (5) и (6), в медленной стадии которых протонируется молекула тиобензойной кислоты или катализатора:

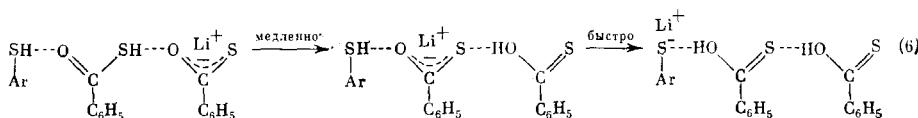
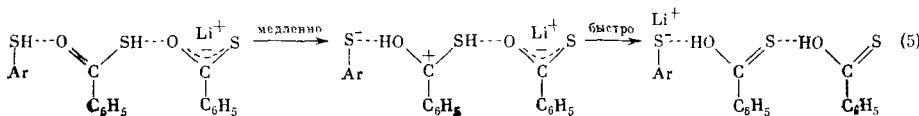


Схема (6) не соответствует характеру влияния заместителей на скорость реакции, так как скорость медленной стадии по этой схеме не должна зависеть от заместителей в ядре тиофенола. Напротив, механизмы (4) и (5) отвечают опытным данным. Кроме того, обнаружена количественная зависимость между кинетическими параметрами обмена и термодинамическими характеристиками водородной связи в димерах тиофенолов с тиобензойной кислотой (табл. 3 и 9). Наличие такой зависимости предполагает перенос протона в медленной стадии по водородной связи S—H...O=C (см. схему 5).

ТАБЛИЦА 9

Кинетические и активационные параметры быстрого протонного обмена между замещенными тиофенолами и тиобензойной кислотой при катализе тиобензоатом лития

Заместитель	$k^{100} \cdot 10^{-8}$ , л/моль·сек	$E$ , ккал/моль	$\lg A$
2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,6	8,7	9,8
4-OCH <sub>3</sub>	13,6	8,0	9,7
4-CH <sub>3</sub>	13,1	7,8	9,6
H	20,9	7,8	9,8
2,5-Cl <sub>2</sub>	140,0	4,8	8,5

Отметим, что наблюдается большое сходство кинетики и механизма реакций быстрого протонного обмена тиофенолов с тиобензойной кислотой<sup>59</sup> и с метиловым спиртом<sup>124, 125</sup>. В обоих случаях скорость реакции описывается кинетическим уравнением третьего порядка, однотипным образом влияют заместители в ядре тиофенола и даже близки соответствующие величины каталитических констант скорости и энергий активации. Можно полагать, что такая аналогия обусловлена сходством медленных стадий рассматриваемых процессов — переносом протонов через водородную связь SH...O по схеме типа (5).

В противоположность отмеченному выше сходству обмен тиофенолов с тиобензойной кислотой отличается по кинетике и механизму от, казалось бы, аналогичной реакции протонного обмена между тиофенолами и уксусной кислотой. Слабая водородная связь тиофенола с уксусной кислотой и сильная склонность последней к самоассоциации приводят к тому, что катализированный щелочью быстрый протонный обмен в группах SH и COOH осуществляется по бимолекулярному механизму (3), причем молекула уксусной кислоты не участвует в медленной стадии. Напротив, более прочная водородная связь тиофенола с тиобензойной кислотой и значительно меньшая (по сравнению с уксусной) склонность последней к самоассоциации объясняют тот факт, что обмен протонов

между группами SH и COSH идет в тримолекулярном комплексе, образованном за счет водородных связей.

Таким образом, рассмотренные в этом разделе данные являются несомненным доказательством того, что свойства водородных связей между обменивающимися компонентами определяют не только кинетику, но и особенности механизма быстрого протонного обмена.

#### 4. Электронодонорная способность соединений серы

Выше были рассмотрены протоно- и электронодонорные свойства в водородной связи групп SH меркаптанов, тиофенолов, тиокарбоновых и тиофосфорных кислот. Другие типы соединений серы, например сульфиды  $R_2S$ , тиокетоны  $R_2C=S$ , тиофосфины  $R_3P=S$  и др. не обладают подвижным протоном, однако могут образовывать водородные связи в качестве электронодоноров за счет неподеленных электронных пар атома двухвалентной серы.

В литературе<sup>12</sup> собраны убедительные доказательства ассоциации соединений серы подобного типа с различными протонодонорами. Так, например, обнаружены водородные связи  $OH \dots S^{126-128}$ ,  $OH \dots S=P^{129}$ ,  $OH \dots S=C^{130, 131}$ ,  $NH \dots S^{132}$  и  $CH \dots S^{133}$ . В работах<sup>134-140</sup> сопоставлены электронодонорные свойства в водородной связи аминов, эфиров и сульфидов (тиоэфиров) с фенолами и спиртами.

ТАБЛИЦА 10

**Прочность водородной связи в комплексах аминов, эфиров и тиоэфиров со спиртами и фенолами**

Электронодонор	$-\Delta H$ , ккал/моль	Электронодонор	$-\Delta H$ , ккал/моль
$(CF_3)_3COH$ (калориметрия <sup>134</sup> )		$n-Cl-C_6H_4OH$ (ИКС <sup>137-139</sup> )	
$(C_2H_5)_3N$	14,3	$(C_2H_5)_3N$	9,5
$(C_2H_5)_2O$	8,3	$(C_2H_5)_2O$	6,3
$(C_2H_5)_2S$	7,0	$(C_2H_5)_2S$	5,0
$n-CH_3-C_6H_4OH$ (ИКС <sup>137, 138</sup> )		$(CF_3)_2CHOH$ (ИКС, калориметрия <sup>137, 140</sup> )	
$C_5H_5N$	7,8	$(C_2H_5)_3N$	11,5
$(C_4H_9)_2O$	5,9	$(C_2H_5)_2O$	7,2
$(C_4H_9)_2S$	4,3	$(CH_2)_4S$	5,8
$(CH_2)_4S$	4,6	$C_3H_7OH$ (ГЖХ <sup>136</sup> )	
$C_6H_5OH$ (ИКС <sup>137, 138</sup> )		$(C_8H_{17})_2CH_3N$	5,1
$(C_2H_5)_3N$	9,4	$(C_8H_{17})_2O$	3,8
$(C_2H_5)_2O$	6,0	$(C_8H_{17})_2S$	2,4
$(C_4H_9)_2O$	6,0	$C_6H_5OH$ (ГЖХ <sup>136</sup> )	
$(C_2H_5)_2S$	4,6	$(C_8H_{17})_2CH_3N$	5,3
$n-F-C_6H_4OH$ (ИКС <sup>137, 139</sup> )		$(C_8H_{17})_2O$	3,8
$(C_2H_5)_3N$	9,0	$(C_8H_{17})_2S$	2,8
$(C_2H_5)_2O$	5,6	$(CH_3)_3COH$ (ГЖХ <sup>136</sup> )	
$(C_2H_5)_2S$	4,7	$(C_8H_{17})_2CH_3N$	4,0
$m-F-C_6H_4OH$ (ИКС <sup>138</sup> )		$(C_8H_{17})_2O$	3,1
$(C_2H_5)_2O$	6,0	$(C_8H_{17})_2S$	2,0
$(C_2H_5)_2S$	5,0		

Величины  $\Delta H$ , приведенные в табл. 10, показывают, что электронодонорная способность в водородной связи у аминов в  $\sim 2$  раза, а у эфиров в  $\sim 1,5$  раза больше, чем у тиоэфиров.

В работе<sup>136</sup> полученные данные проанализированы с помощью соотношения Драго<sup>141</sup>:

$$-\Delta H = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B, \quad (7)$$

где эмпирически определяемые параметры  $E_A$  и  $C_A$  относятся к протонодонору, а  $E_B$  и  $C_B$  — к электронодонору. Величины  $E_A$  и  $E_B$  характеризуют способность донора и акцептора вступать в электростатическое взаимодействие, а  $C_A$  и  $C_B$  определяют вклад в общую энергию связи донорно-акцепторных (ковалентных) сил. Расчет вкладов электростатического взаимодействия ( $-\Delta H_E = E_A \cdot E_B$ ) и донорно-акцепторного ( $-\Delta H_c = C_A \cdot C_B$ ) в общую энергию водородной связи показал, что при ассоциации с алифатическими спиртами диоктилового эфира, диоктилметиламина и диоктилового тиоэфира вклад электростатических сил в общую энергию водородной связи составляет 83, 56 и 34% соответственно. Следовательно, согласно классификации Пирсона<sup>142</sup>, эфиры относятся к «жестким», тиоэфиры — к «мягким», тогда как амины являются «жесткими-мягкими» основаниями.

В работе<sup>143</sup> сравнена электронодонорная способность эфиров и тиоэфиров по отношению к галогеналканам. Полученные методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) данные трудно интерпретировать на основании предположения, что в этой системе образуются комплексы только за счет водородных связей С—Н...О и С—Н...S. Так, прочность комплексов хлороформа с ди-*n*-октиловым эфиром и ди-*n*-октиловым тиоэфиром составляет 2,38 и 1,93 ккал/моль соответственно. Эти величины согласуются с обычными представлениями об уменьшении электронодонорной способности в водородной связи при переходе от кислорода к сере<sup>12, 55</sup>. Напротив, в случае бромоформа комплекс с эфиром ( $-\Delta H = -2,17$  ккал/моль) оказался менее прочным, чем с тиоэфиром ( $-\Delta H = -2,28$  ккал/моль). Кроме того, для эфира замена хлороформа на бромоформ приводит к некоторому уменьшению прочности комплекса в соответствии с пониженной протонодонорной способностью бромоформа по сравнению с хлороформом<sup>144—147</sup>, тогда как для тиоэфира картина обратная — комплекс с бромоформом прочнее, чем с хлороформом. Для объяснения приведенных фактов авторы<sup>143</sup> допускают, что в случае ассоциации галогеналканов с эфирами и особенно тиоэфирами помимо водородной связи образуются комплексы с переносом заряда  $n \rightarrow \sigma^*$ -типа<sup>148</sup> между атомами кислорода или серы (*n*-электронодонор) и атомами галогена (акцептор электронов). Вклад взаимодействия с переносом заряда увеличивается, а склонность к образованию водородных связей уменьшается при переходе от эфира к тиоэфиру и от хлороформа к бромоформу. Возможно, что для таких относительно слабых «контактных» комплексов<sup>149, 150</sup> важную стабилизирующую роль играет классическое электростатическое взаимодействие, которое может усиливаться с увеличением поляризуемости атомов при переходе от О к S и от Cl к Br.

Водородная связь фенилацетилена с эфирами и тиоэфирами изучалась в<sup>133</sup> методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Константы образования комплексов 1 : 1 для тиоэфиров в ~5 раз меньше, чем для эфиров.

По данным<sup>151—153</sup> можно сопоставить электронодонорную способность в водородной связи сульфидов и дисульфидов (табл. 11). Обращает на себя внимание тот факт, что прочность водородной связи уменьшается примерно вдвое при переходе от сульфидов к дисульфидам. Химическая связь между двумя атомами серы ослабляет их электронодонорные свойства. Впервые это наблюдение сделано в<sup>153</sup>, однако объяснения оно не

ТАБЛИЦА II

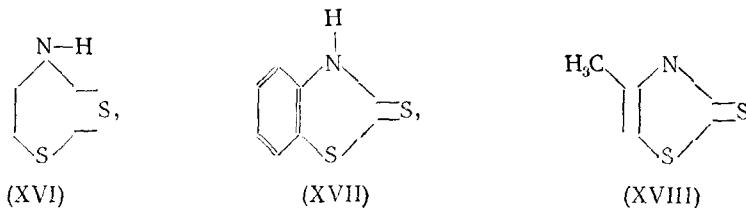
Термодинамические характеристики водородной связи хлороформа, фенола и этанола с некоторыми сульфидами и дисульфидами

Электронодонор	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.	Электронодонор	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.
$\text{Cl}_3\text{CH}$ (ЯМР <sup>151</sup> )			$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (ИКС <sup>153</sup> )		
$(\text{CH}_3\text{S})_2$	0,93	7,0	$(\text{CH}_3\text{S})_2$	2,30	6,2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	1,70	9,0	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	4,90	16,6
$(\text{CH}_2)_4\text{S}$	2,30	10,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ИКС <sup>153</sup> )		
$\text{Cl}_3\text{CH}$ (ЯМР <sup>152</sup> )			$(\text{CH}_3\text{S})_2$	1,50	—
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	1,50	—	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	2,60	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	2,10	—			

получило. По нашему мнению, причина ослабления электронодонорной способности дисульфидов может заключаться в следующем. Кратность химической связи между двумя атомами серы может увеличиваться, так как помимо ординарной  $\sigma$ -связи возможно взаимодействие  $\pi$ -типа между  $3p$ -орбиталью неподеленной электронной пары одного атома и подходящей по симметрии вакантной  $3d$ -орбиталью другого. Такое взаимодействие должно приводить к увеличению степени делокализации  $3p$ -электронов и, следовательно, к уменьшению орбитальной электронной плотности. При этом уменьшается перекрывающая способность  $3p$ -орбитали неподеленной пары электронов атома серы с  $1s$ -орбиталью атома водорода протонодонора, что, в свою очередь, приводит к отмеченному ослаблению водородной связи. О некотором увеличении степени двоесвязности  $\text{S}-\text{S}$  в дисульфидах свидетельствуют данные, приведенные в <sup>154</sup>.

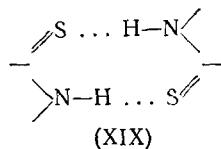
Водородные связи с участием электронодонорных групп  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{P}=\text{S}$ ,  $\text{As}=\text{S}$  изучались в работах <sup>155–161</sup>. В работе <sup>155</sup>, выполненной методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, способность некоторых енаминотионов к образованию водородных связей сопоставлена с соответствующими оксоаналогами. При этом обнаружено, что эффективность тионной группы как электронодонора менее выражена в межмолекулярной водородной связи, чем в случае карбонильной группы. Для внутримолекулярных спряженных хелатных систем справедливо обратное. Это приписано  $\delta\pi$ -электронной стабилизации хелата, включающего расширенные орбитали атома серы.

Водородные связи типа  $\text{N}-\text{H}\dots\text{S}=\text{C}$  фиксировались <sup>157</sup> в самоассоциатах гетероциклических тиоамидов (XVI)–(XVIII):



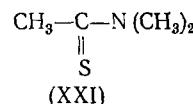
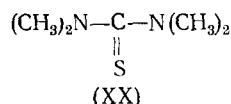
По данным рентгеноструктурного анализа <sup>162</sup>, 2-меркаптобензтиазол (XVII) образует центральноносимметричные циклические димеры с короткой водородной связью. ИК-спектры тиоамидов (XVI)–(XVIII) практически не изменяются при переходе от кристаллов к разбавленному раствору в  $\text{CCl}_4$ . Вероятно, циклическая димерная структура ассоциа-

тов (XXX)

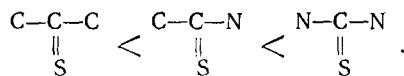


сохраняется и в растворе  $\text{CCl}_4$ . Интенсивности полос  $\nu_{\text{NH} \dots \text{S}}$  и величины  $\Delta\nu = \nu_{\text{HN}} - \nu_{\text{NH} \dots \text{S}}$  свидетельствуют о том, что прочность водородной связи в комплексах типа (XIX) увеличивается в ряду (XVI) < (XVII) < (XVIII). Этот вывод согласуется с найденными величинами констант димеризации (для (XVI), (XVII) и (XVIII) они равны 88, 570 и  $5540 \text{ M}^{-1}$  соответственно) и результатами исследования<sup>163</sup> влияния водородных связей на УФ-спектры тех же соединений.

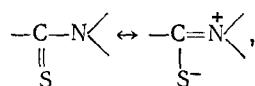
Водородная связь  $\text{OH} \dots \text{S=C}$  изучалась калориметрическим методом на примере ассоциации тетраметилтиомочевины (XX) и N,N-диметилтио-ацетамида (XXI) со спиртами — гексафторизопропанолом (XXII) и три-фторэтанолом (XXIII)<sup>158</sup>:



Энергия водородной связи  $\text{OH} \dots \text{S=C}$  в ассоциатах (XX) с (XXII) и (XXIII) составляет 6,5 ккал/моль ( $\Delta\nu = 445 \text{ cm}^{-1}$ ) и 4,6 ккал/моль ( $\Delta\nu = 290 \text{ cm}^{-1}$ ), а энергия связи того же типа в комплексах (XXI) с (XXII) и (XXIII) составляет 6,0 ккал/моль ( $\Delta\nu = 430 \text{ cm}^{-1}$ ) и 4,3 ккал/моль ( $\Delta\nu = 280 \text{ cm}^{-1}$ ). По данным<sup>164</sup>, энергия связи в комплексах фенола с алкилтиомочевиной равна 4—4,8 ккал/моль. Сравнение данных<sup>158</sup> с результатами<sup>44</sup> показывает, что электронодонорная способность серы растет в ряду:



Это связано, вероятно, с увеличением вклада электростатического взаимодействия в энергию водородной связи  $\text{OH} \dots \text{S=C}$  в приведенном ряду за счет большей доли диполярной структуры в тиоамидах



чем в тиокетонах.

Электронодонорная способность серы в группах  $\text{P}=\text{S}$  и  $\text{As}=\text{S}$  изучалась методами ИК-спектроскопии и калориметрии в работах<sup>158—160</sup> (табл. 12). Величины энталпии образования водородной связи с фенолом показывают, что электронодонорная способность группы  $\text{As}=\text{S}$  лишь ненамного больше таковой для групп  $\text{P}=\text{S}$  и значительно меньше, чем для группы  $\text{As}=\text{O}$  при аналогичном замещении.

В работе<sup>158</sup> рассчитаны эмпирические параметры  $E_{\text{в}}$  и  $C_{\text{в}}$  (см. уравнение (7)) для изученных серусодержащих оснований. Как и следовало ожидать, найденные параметры для S-доноров существенно отличаются от соответствующих характеристик «жестких» кислород- и азотсодержащих доноров, а именно: в случае серы параметры  $C_{\text{в}}$  являются большими, а  $E_{\text{в}}$  — меньшими. Это означает, что ковалентный вклад в величину

ТАБЛИЦА 12  
Прочность водородной связи и сдвиг полосы  $\nu_{\text{OH}}$  в комплексах фенола  
и фторированных спиртов с тиофосфатами и тиоарсенатами

Электронодонор	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$-\Delta H, \text{ккал/моль}$	Электронодонор	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$-\Delta H, \text{ккал/моль}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{158}$					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=S}$	321	5,9	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=S}$	273	4,4
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P=S}$	261	5,1	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P=S}$	272	4,3
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P=S}$	196	4,6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=S}$	200	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{P=S}$	191	4,6	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}^{158}$		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2\text{P=S}$	186	4,3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{160}$		
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}^{158}$					
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P=S}$	423	6,3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As=S}$	369	6,2
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P=S}$	414	5,9	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As=S}$	343	5,9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=S}$	312	4,6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{As=S}$	321	5,7
			$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As=S}$	296	5,5
			$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=S}$	241	4,9
			$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As=O}$	711	8,6

прочности водородной связи с участием S-донара играет определяющую роль. Этот вывод согласуется с результатами<sup>136</sup>, в соответствии с которыми S-доноры относят к категории «мягких» оснований.

### III. ИЗМЕНЕНИЕ ПРОТОНО- И ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОЙ СПОСОБНОСТИ В РЯДАХ ОДНОТИПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ V—VII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

#### 1. Элементы V группы

Электронодонорные свойства в водородной связи соединений элементов V группы, за исключением азота, изучены очень слабо. Тем не менее имеющиеся в литературе данные<sup>165, 166</sup> позволяют проследить некоторые закономерности в изменении электронодонорной способности однотипных соединений N, P, As и Sb. В цитируемых работах методом ИК-спектроскопии изучалась ассоциация пиррола, фенола и метанола с электронодонорами  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Y}$  ( $\text{Y}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$  и  $\text{Sb}$ ). Оказалось, что все исследованные соединения образуют водородные связи с названными протонодонорами. Сурьма и даже мышьяк обладают полуметаллическим характером и тем не менее образуют водородную связь. Вероятно, имеется существенный вклад  $p$ - или  $d$ -орбиталей в орбиталь свободной электронной пары Sb, придающий последней свойства направленности, требуемые при образовании водородной связи.

Согласно данным, приведенным в табл. 13, электронодонорная способность в водородной связи  $\text{N}-\text{H}\dots\text{Y}$  ( $\text{Y}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$  и  $\text{Sb}$ ) уменьшается в ряду:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$ . Этого можно было ожидать, так как в том же направлении изменяются основные свойства<sup>167</sup>, а образование водородной связи является первой стадией в реакции кислотно-основного взаимодействия с переносом протона<sup>168</sup>.

В работе<sup>165</sup> обсуждается существенное несоответствие очень большого изменения основности и относительно малого изменения электронодонорной способности в ряду  $\text{R}_3\text{Y}$ . Например, отличие в основности  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$  составляет 5 единиц р $K$ , тогда как константа ассоциации изменяется всего лишь в 2,5 раза. Существует два альтернативных объяснения изменения основности в ряду однотипных соединений элементов одной и той же группы: либо в терминах теории регибридизации Гиббса<sup>169</sup>, либо в терминах теории электронного корреляционного отталкивания<sup>167</sup>. Обе теории основаны на учете изменения электронной конфи-

ТАБЛИЦА 13

Характеристики водородной связи пиррола и фенола с  $R_3Y$ 

$Y$	$\Delta\nu, cm^{-1}$	$K^{20^\circ}, M^{-1}$	$-\Delta H, ккал/моль$	$-\Delta S, э. е.$
Пиррол, N—H . . . Y				
N	310	—	—	—
P *	216	1,53	—	—
P	166	0,89	3,0	10,0
As	101	0,37	2,5	10,0
Sb	65	0,23	—	—
Фенол, O—H . . . Y				
N	556	90,00	9,1	—
P	333	4,50	4,3	11,0
As	219	1,01	3,4	11,0
Sb	155	0,43	2,9	11,0

\*  $R=n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; в остальных случаях  $R=\text{C}_2\text{H}_5$ .

гурации центрального атома (реакционного центра основания) при переходе протона. Согласно результатам работы <sup>170</sup>, образование водородной связи можно рассматривать лишь как частичный перенос протона, так что электронная конфигурация центрального атома изменяется при этом в значительно меньшей степени, чем при протонировании. Отсюда и следует небольшое изменение электронодонорной способности при образовании водородной связи.

Как будет видно из дальнейшего, в литературе имеются и другие объяснения незначительного изменения электронодонорной способности при переходе, скажем, от P к As или от S к Se, основанные, в частности, на рассмотрении вклада различных механизмов в процессе перераспределения электронной плотности между протоно- и электронодонором при комплексообразовании.

Характеры изменения электронодонорной способности в водородной связи O—H . . . Y <sup>166</sup> и N—H . . . Y <sup>165</sup> ( $Y=N, P, As$  и  $Sb$ ) совпадают. Величины  $\Delta\nu$ ,  $K$  и  $\Delta H$  (табл. 13) показывают, что электронодонорная способность Y в связи O—H . . . Y уменьшается в ряду:  $N > P > As > Sb$ . Наибольшее изменение указанных величин происходит при переходе от N к P. Близкой электронодонорной способностью характеризуется As и Sb. Это может быть связано с увеличением поляризуемости орбитали свободной электронной пары при переходе к более тяжелым элементам в V группе, что приводит к росту вклада дисперсионных сил в энергию водородной связи. Параллельно может усиливаться взаимодействие с переносом заряда, так как падает потенциал ионизации Y.

Следует отметить, что для водородной связи A—H . . . Y (Y — элемент V группы) соблюдается правило Бэджера — Бауэра <sup>171</sup>, так как между величинами  $\Delta\nu$  и  $\Delta H$  имеет место линейная корреляция.

Протонодонорная способность соединений с группами X—H ( $X=N, P$  и  $As$ ) изучена лишь для X=N. Никаких прямых экспериментальных исследований свойств водородной связи X—H . . . В с X=P или As не проводилось. Имеются лишь косвенные данные, позволяющие считать, что при переходе от аминов к фосфинам или от аммониевых соединений к фосфониевым протонодонорная способность X—H уменьшается. К числу таких работ относятся исследования быстрого протонного обмена между ионами trimetilfosfonия и водой <sup>172</sup> или диметилфенилфосфония

и метанолом<sup>173</sup>. Данные этих работ подробно рассмотрены и сопоставлены с результатами для аналогичных реакций с участием связей N—H в обзоре<sup>55</sup>.

О резком падении протонодонорной способности при переходе от N—H к P—H свидетельствуют расчеты *ab initio*<sup>27</sup> энергии водородной связи в комплексах амиака и фосфина с гидридами электроотрицательных элементов II и III периодов. Так, например, для комплекса H<sub>2</sub>N—H...OH<sub>2</sub> величина  $-\Delta H = 4,07 \text{ ккал/моль}$ , а для комплекса H<sub>2</sub>P—H...OH<sub>2</sub> величина  $-\Delta H$  составила всего лишь 1,06 ккал/моль.

Вопрос о характере изменения протонодонорной способности при переходе от P—H к As—H остается пока нерешенным.

## 2. Элементы VI группы

К числу первых количественных исследований относительной электронодонорной способности в водородной связи однотипных соединений элементов VI группы относятся работы<sup>174, 175</sup>. В этих работах методом ИК-спектроскопии определены термодинамические характеристики водородной связи между фенолом и электронодонорами — (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Y или (трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Y (Y=O, S, Se и Te). Впервые было показано, что атомы тяжелых элементов VI группы образуют в качестве электронодоноров водородные связи OH...Se и OH...Te.

Замещение кислорода на серу или селен существенно понижает прочность водородной связи с фенолом (табл. 14). Максимальное отличие в величинах  $\Delta H$  наблюдается при переходе от кислорода к сере.

ТАБЛИЦА 14  
Характеристики водородной связи фенола с дибутилхалькогенидами R<sub>2</sub>Y<sup>175</sup> (в скобках приведены результаты<sup>174</sup>)

Y	$\Delta v$ , см <sup>-1</sup>	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.
O	278	5,71 (5,98)	15,5 (11,8)
S	254	4,19 (4,26)	13,5 (9,0)
Se	240	3,69 (3,72)	14,9 (7,6)
Te	220		
O *	—	7,31	22,0
S *	—	4,87	12,2

\* R=трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; в остальных случаях R=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Обращает на себя внимание тот факт, что величины  $\Delta H$ , найденные в<sup>174</sup> и<sup>175</sup>, практически совпадают, тогда как значения  $\Delta S$  расходятся существенно. Согласно<sup>1</sup>, для водородных связей средней энергии в 4—6 ккал/моль наиболее вероятные значения  $-\Delta S$  находятся в пределах 8—12 э. е. Вероятно, значения  $\Delta S$ , приведенные в<sup>175</sup>, занижены (т. е. по абсолютной величине завышены), тогда как результаты<sup>174</sup> более верны. Измеренные величины  $\Delta v$  согласуются с результатами более поздних исследований<sup>176</sup>.

Методами ЯМР- и ИК-спектроскопии изучены водородные связи фенола и индола с диэтиловым эфиrom и его S-, Se- и Te-аналогами<sup>177</sup>. Оказалось, что группа N—H индола, как и O—H фенола, образуют водородные связи не только с кислородом и серой, но также с селеном и теллуром. Авторы<sup>177</sup> попытались проанализировать полученные данные (табл. 15) с целью определить, какой тип взаимодействия — электроста-

ТАБЛИЦА 15

Спектральные и термодинамические характеристики водородной связи фенола и индола с диэтилхалькогенидами  $(C_2H_5)_2Y$

$Y$	$\Delta\nu, cm^{-1}$	$\Delta k/k$	$K^{40^\circ}, л/моль$	$-\Delta H, ккал/моль$	$-\Delta S, э. е.$
<b>Фенол, O—H...Y</b>					
O	274	0,146	4,50	5,63	14,9
S	251	0,134	0,80	3,35	11,1
Se	236	0,126	0,62	3,45	11,1
Te	213	0,114	0,50	—	—
<b>Индол, N—H...Y</b>					
O	155	0,860	1,72	—	—
S	136	0,780	0,72	—	—
Se	132	0,740	0,69	—	—
Te	130	0,730	0,48	—	—

Обозначение:  $\Delta k/k \approx 2\Delta\nu/\nu_0$  — относительное изменение силовой постоянной связи OH или NH при образовании водородной связи <sup>178</sup>.

тическое или перенос заряда — вносит основной вклад в энергию водородной связи. При этом предполагалось, что для водородных связей A—H...Y ( $C_2H_5)_2$  (A—H — постоянный, Y=O, S, Se и Te) вклад электростатического взаимодействия должен уменьшаться при переходе от O к Te, так как в том же направлении падает отрицательный заряд на электронодонорном атоме, но вклад в общую энергию связи переноса заряда при этом должен расти, так как уменьшается потенциал ионизации Y.

Как видно из табл. 15, все характеристики комплексообразования ( $\Delta\nu$ ,  $\Delta k/k$ , K,  $\Delta H$ ) уменьшаются при переходе от O к Te. Следовательно, электронодонорная способность Y в водородной связи падает в ряду: O>S>Se>Te.

Поскольку  $\Delta k/k \approx b^2$ , где  $b$  — коэффициент, определяющий вклад состояния с переносом электрона в общую волновую функцию комплекса <sup>179, 180</sup>:

$$\Psi = a\varphi(AB) + b\varphi(A^-B^+), \quad (8)$$

то наблюдаемое при переходе от O к Te уменьшение величины  $\Delta k/k$ , а следовательно, и коэффициента  $b$  (уравнение (8)) означает уменьшение вклада в полную энергию водородной связи взаимодействия с переносом заряда. Авторы <sup>177</sup> считают, что взаимодействие такого типа не является решающим при образовании водородных связей, так как увеличение длины связи H...Y при переходе от O к Te в большей степени оказывается на уменьшении ее прочности, чем предполагаемое увеличение влияния на величину  $\Delta H$  переноса заряда по мере падения потенциала ионизации Y <sup>181</sup>.

По данным <sup>182</sup>, бутилхалькогениды образуют водородные связи не только с протонодонорными группами OH и NH, но и с сульфидильной группой тиофенола. Как и следовало ожидать, прочность водородных связей SH...Se и SH...Te меньше, чем связей OH...Se и OH...Te. Величины  $\Delta H$  изученных комплексов (табл. 16) уменьшаются в ряду O>S>Se>Te.

Наблюданное <sup>175-177, 182</sup> уменьшение электронодонорной способности элементов VI группы с ростом  $n$  (главного квантового числа орбитали свободной электронной пары Y), вероятно, свидетельствует о том, что

ТАБЛИЦА 16

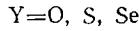
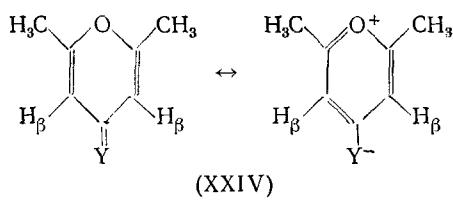
Термодинамические параметры водородной связи  
2,6-ди-*m*-бутилфенола (ArOH) и тиофенола  
с ди-*n*-бутилхалькогенидами (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Y

Y	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH		ArOH	
O	2,7	10,3	3,8	13,2
S	2,4	8,1	3,3	11,7
Se	2,3	8,1	3,3	12,0
Te	2,1	7,9	3,1	12,2

основной вклад в энергию водородной связи A—H...Y (Y=O, S, Se, Te) вносит перераспределение заряда за счет перекрывания 1s-орбитали мостикового атома водорода с орбиталью *pr*<sub>σ</sub> (Y)<sup>181</sup>. С ростом *n* увеличивается диффузность и уменьшается орбитальная плотность *p*-электронов и, следовательно, уменьшается перекрывающая способность, а также заметно растут силы отталкивания между A и Y за счет внутренних электронов Y.

Однако приведенная трактовка не исключает другого объяснения — падение  $\Delta H$  в ряду O>S>Se>Te может быть вызвано ослаблением электростатического взаимодействия, так как уменьшается отрицательный заряд при переходе от O к Te.

В связи с этим представляют интерес результаты исследования водородных связей с участием 2,6-диметил-4-пирона и его тио- и сelenоаналогов<sup>183-185</sup>.



Соединения типа пирона (XXIV) отличаются от диалкилхалькогенидов наличием значительного отрицательного заряда, локализованного на электронодонорном центре — экзоциклическом атоме кислорода, серы или селена<sup>184</sup>, что может повлиять на соотношение вкладов различного типа взаимодействий в энергию водородной связи.

Как видно из табл. 17, результаты, полученные методами ЯМР<sup>185</sup> и ИК-спектроскопии<sup>184</sup>, согласуются удовлетворительно. В случае как фенола, так и метанола прочность водородных связей падает в ряду: пирон>тиопирон>селенопирон. В соответствии с большей протонодонорной способностью фенол образует более прочные комплексы, чем метанол.

Зависимость  $\Delta H$  водородной связи различных протонодоноров с основаниями, в которых электродонорным центром служат атомы элементов VI группы, от величины *n* аналогичны для пиронов (XXIV) и диалкилхалькогенидов. Прочность водородной связи, а следовательно, и электронодонорная способность падают по мере увеличения *n*. Эти данные, по нашему мнению, показывают, что механизм перераспределения электронной плотности за счет переноса заряда с высшей занятой орбитали электронодонора на разрыхляющую σ-орбиталь связи A—H не играет

ТАБЛИЦА 17

Спектральные и термодинамические характеристики водородной связи в ассоциатах 2,6-диметил-4-тиона и его тио- и сelenоаналогов с метанолом и фенолом

Протонодонор	$\tau_0$ , м. д.	$\tau_c$ , м. д.	$K^{400}$ , л/моль	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.
Пирон, OH...O					
CH <sub>3</sub> OH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	4,15 4,15	3,87 3,76	4,3 7,4	4,8 5,5*	12,1 10,5*
Тиопирон, OH...S					
CH <sub>3</sub> OH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	3,26 —	3,07 —	0,9 —	3,6 4,8*	11,6 4,5*
Селенопирон, OH...Se					
CH <sub>3</sub> OH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	2,89 —	2,67 —	1,0 —	3,1 3,9*	9,7 4,8*

Приложение:  $\tau_0$  и  $\tau_c$  — химический сдвиг протонов H<sub>B</sub> исследованных пиронов в мономере и в комплексе соответственно.

\* Метод ИКС; в остальных случаях — ЯМР.

определяющей роли при образовании водородной связи атомами элементов VI группы, независимо от структуры молекулы-электронодонора.

Таким образом, электронодонорные свойства элементов VI группы определяются в основном перекрыванием между 1s(H)- и *np*(Y)-орбиталими. Этот вывод подтверждает наличие корреляции прочности водородных связей, образуемых эфирами и сульфидами, с величинами интеграла перекрывания орбитали *pr*-электронов атомов O и S с 1s-орбиталью мостикового атома водорода<sup>186</sup>.

Наряду с перераспределением заряда по механизму перекрывания орбиталей изменяется вклад в  $\Delta H$  электростатического взаимодействия. Отрицательный заряд на гетероатоме уменьшается приблизительно вдвое при переходе от O к Te в диалкилхалькогенидах<sup>177</sup>. В случае пиронов, напротив, отрицательный заряд несколько повышается при замене O на S<sup>187</sup> и, возможно, на Se. Последнее, однако, не приводит к росту  $\Delta H$  в названном ряду за счет увеличения вклада электростатического взаимодействия, вероятно, ввиду роста атомного радиуса Y.

В работе<sup>188</sup> об изменении электронодонорной способности халькогенов в соединениях  $[(C_2H_5)_3M]_2Y$  (M=Si, Ge и Sn) судили по величине  $\Delta v_{C-D}$  — т. е. по смещению полосы C—D дейтерохлороформа при комплексообразовании. Согласно измерениям  $\Delta v$ , в серии  $[(C_2H_5)_3Si]_2Y$  электронодонорная способность Y уменьшается в последовательности Te>Se>>S>O, которая прямо противоположна приведенному выше ряду для соединений халькогенов с углеродом. В сериях с M=Ge и Sn общая последовательность уменьшения электронодонорной способности O>Te>>Se>S также отличается от ряда для углеродных соединений. По мнению авторов<sup>188</sup>, полное либо частичное обращение рядов изменения электронодонорной способности халькогенов при переходе от соединений с углеродом к соединениям с его электронными аналогами можно объяснить эффектами  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения между M и Y, которые приводят к уменьшению электронодонорной способности Y. Способность халькогенов к  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжению с элементами подгруппы углерода уменьшается в ряду O>S>Se>Te, а способность к такому сопряжению элементов IV группы изменяется в последовательности Si>Ge>Sn. Если это так,

то за счет  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения максимально должна уменьшаться электронодонорная способность кислорода в связи с кремнием.

Мы полагаем, что с помощью концепции  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения можно объяснить уменьшение электронодонорной способности  $(R_3M)_2Y$  при замене, скажем,  $M=C$  на  $M=Si$ , если  $Y$  постоянный. Предлагаемые же авторами<sup>188</sup> ряды изменения электронодонорной способности  $Y$  при различных  $M$  и их трактовки представляются нам сомнительными. Во-первых, эти ряды установлены только на основании  $\Delta v_{c-b}$ , которые отражают лишь изменение прочности C—D-связи при комплексообразовании, и могут не коррелировать с энергией водородной связи (подробнее см. ниже). Поэтому надежно установить ряд основности можно путем измерений термодинамических характеристик водородной связи. Кроме того, предложенные в<sup>188</sup> ряды противоречат данным<sup>189, 190</sup> по водородным связям с участием соединений  $R_3P=Y$  ( $Y=O, S, Se$  и  $Te$ ). В этих работах на основании определения  $\Delta H$  установлено, что последовательность в изменении электронодонорной способности халькогенов в связи с фосфором полностью совпадает с таковой для соединений с углеродом, т. е.  $O>S>Se>Te$ . Отметим, что эффект  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения в связи  $P=Y$  должен быть большим, чем в связи  $Si-Y$ , так как увеличение заряда ядра при переходе от  $Si$  к  $P$  вызывает сжатие атомных  $d$ -орбиталей фосфора, а это, в свою очередь, приводит к улучшению условий  $d-p$ -перекрывания<sup>191</sup>. Таким образом, в настоящее время нет достаточно серьезных оснований полагать, что последовательность изменения электронодонорной способности в водородной связи халькогенов в соединениях с кремнием будет иная, чем в соединениях с углеродом или фосфором.

Иначе обстоит дело в жестких системах, таких, например, как внутримолекулярная водородная связь. Выше мы уже рассмотрели работы, из которых следует, что при образовании хелатов с водородной связью сера может выступать в качестве лучшего электронодонора, чем кислород. Однако данных для того, чтобы распространить этот ряд на соединения селена и, тем более, теллура, недостаточно.

Методом ЯМР изучена<sup>192</sup> внутримолекулярная водородная связь в 1-фенил-3-метил-4-фениламинометилен-5-пиразолоне и в его тио- и сelenоаналогах. На основании измеренных величин  $\tau_{N-H}$  и  $J_{N-H-S}$  (константы спин-спинового взаимодействия) можно предположить<sup>192</sup>, что прочность внутримолекулярной водородной связи  $N-H \dots Y$  ( $Y=O, S$  и  $Se$ ), образующей шестичленные сопряженные хелатные циклы, возрастает в ряду  $O < S < Se$ . Построение плоских моделей позволило авторам этой работы сделать вывод о более выгодной с точки зрения образования водородной связи геометрии  $Se$ -производного по сравнению с  $O$ - и  $S$ -аналогами. Модель для селенопиразолона демонстрирует почти линейное расположение атомов во фрагменте  $N-H \dots Se$  и, следовательно, наиболее эффективное перекрывание  $1s$ -орбитали атома водорода с чистой  $p$ -орбиталью неподеленной электронной пары селена. Возможно, увеличение прочности внутримолекулярной водородной связи в ряду  $O < S < Se$  обусловлено более благоприятной для образования связи геометрией молекулы.

В случае межмолекулярной водородной связи в циклических димерах 2-пиридона и его тио- и сelenоаналогов упрочнение связи, как и следовало ожидать, идет в обратном направлении:  $O > S > Se$ <sup>193</sup>. Плоские модели этих комплексов демонстрируют рост напряженности цикла в димере при замене  $O$  на  $S$  и тем более на  $Se$ .

Протонодонорная способность в водородной связи  $X-H \dots B$  ( $X=O, S, Se$  и  $Te$ ) для соединений халькогенов изучена очень слабо. Твердо установлено лишь (см., например,<sup>12</sup>), что при переходе от соединений

кислорода к аналогичным соединениям серы протонодонорная способность X—H резко уменьшается. Это связано с увеличением интеграла перекрывания  $\int_{X-H} = \int \Psi_{1s(H)} \cdot \Psi_{np(X)} \cdot d\tau$  и ростом электронной плотности на мостиковом атоме водорода при замене X=O на X=S, следствием чего является уменьшение остаточной перекрывающей способности 1s(H)-орбитали<sup>61, 194</sup>. Кроме того, замена O на S приводит к уменьшению дипольного момента связи X—H и, следовательно, к падению вклада электростатического взаимодействия в общую энергию водородной связи. Если распространить эти объяснения на соединения Se и Te, то можно было бы ожидать, что протонодонорная способность будет уменьшаться в ряду OH>SH>SeH>TeH. Однако экспериментальных подтверждений это предположение до сих пор не получило. Только в работе<sup>195</sup> изучена методом ЯМР водородная связь 2,6-ди-трит-бутилфенола, тиофенола и сelenофенола с пиридином. Оказалось, вопреки ожиданиям, что сelenофенол образует с пиридином даже несколько более прочную водородную связь, чем тиофенол, хотя, судя по величинам  $\tau_0$ , электронная плотность на атоме водорода в связи X—H монотонно растет в ряду OH<SH<SeH (см. табл. 18).

ТАБЛИЦА 18

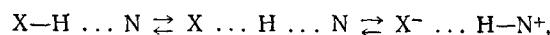
Спектральные и термодинамические характеристики водородной связи 2,6-ди-трит-бутилфенола (ArOH), тиофенола и сelenофенола с пиридином<sup>195</sup>

Протонодонор	Связь	$\tau_0$ , м. д.	$\Delta\tau$ , м. д.	$K^{40}$ , (мол. доли) <sup>-1</sup>	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.
ArOH	O—H...N	5,47	3,20	3,0	5,0	14
PhSH	S—H...N	6,85	3,12	1,2	3,2	10
PhSeH	Se—H...N	8,62	4,42	2,5	3,4	9

Мы полагаем, что наблюдаемую последовательность изменения протонодонорной способности: OH>SH<SeH можно объяснить на основании следующих предположений. Согласно<sup>196</sup>, тепловой эффект образования водородной связи X—H...B можно представить в виде суммы:

$$\Delta H = Q_{X-H} + Q_{X \dots B} + Q_{H \dots B},$$

где  $Q_{H \dots B}$  — экзотермический эффект образования новой связи,  $Q_{X-H}$  — эндотермический эффект растяжения связи X—H и  $Q_{X \dots B}$  — также эндотермический эффект за счет межэлектронного отталкивания, возникающего при сближении атомов X и B. При переходе от O к S и к Se величина  $Q_{H \dots B}$  падает, а  $Q_{X \dots B}$  растет по причинам, описанным выше. Эти изменения вызывают уменьшение  $\Delta H$  в названном ряду. Поскольку прочность химической связи X—H уменьшается при переходе от O к Se, то в том же направлении уменьшается и  $Q_{X-H}$ , что, в зависимости от величины эффекта, может привести к некоторому росту  $\Delta H$ . Влияние на  $\Delta H$  ослабления химической связи X—H протонодонора особенно важно, вероятно, в случае сильных ионизирующих электронодоноров, как, например, N-содержащих оснований, так как в таких системах наиболее вероятен частичный либо полный перенос протона:



сопровождаемый существенным изменением длины связи X—H. Если при переходе от фенола к тиофенолу изменение  $\Delta H$  определяется, вероятно, в основном изменениями в величинах  $Q_{H \dots B}$  и  $Q_{X \dots B}$ , то для сelenофенола становится уже заметным влияние на величину  $\Delta H$  малой прочности свя-

зи SeH. Именно совместное влияние всех трех эффектов на величину  $\Delta H$  может объяснить тот факт, что тиофенол и селенофенол образуют с одним и тем же электронодонором близкие по прочности водородные связи.

### 3. Элементы VII группы

В ранних работах<sup>197-200</sup> об изменении электронодонорной способности в водородной связи соединений галогенов судили по величинам  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  фенола или метанола. При этом предполагалось, что правило Бэджера — Бауэра<sup>171</sup> справедливо для систем O—H...Y при любых Y. Результаты измерения  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  свидетельствовали о том, что электронодонорные свойства усиливаются в ряду F < Cl < Br < I. Однако анализ термодинамических характеристик водородных связей различных типов показал<sup>1, 201</sup>, что правило Бэджера — Бауэра применимо лишь для ограниченного круга родственных соединений.

ТАБЛИЦА 19

Термодинамические и спектральные характеристики водородной связи фенола с циклогексилгалогенидами<sup>174</sup>

Электронодонор	$\Delta\nu$ , $\text{с}^{-1}$	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta F^{25^\circ}$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , э. е.
Циклогексил-F	53	3,43	1,31	6,1
Циклогексил-Cl	66	2,21	0,87	4,5
Циклогексил-Br	82	2,05	0,85	4,0
Циклогексил-I	86	1,72	0,82	3,0

Данные табл. 19 совершенно противоположны ранее сделанному заключению о порядке изменения протоноакцепторной способности ковалентно связанного галогена. Величины как  $-\Delta H$ , так и  $-\Delta F$  (изменение свободной энергии) поникаются в ряду F > Cl > Br > I, а значения  $\Delta\nu$  изменяются в обратном порядке. По данным<sup>201, 202</sup>, величина  $\Delta F$  внутримолекулярной водородной связи в 2,6-дигалогенфенолах уменьшается в порядке Cl > Br > F > I. Однако результаты<sup>201, 202</sup> и<sup>174</sup> не противоречат друг другу, так как в системах с внутримолекулярными водородными связями на изменение  $\Delta F$  в основном влияют стерические факторы.

Авторы<sup>174</sup> приводят качественное объяснение отсутствия корреляции между величинами  $\Delta H$  и  $\Delta\nu$  в ряде случаев. Как известно,  $\Delta H$  отражает общую энергию взаимодействия A—H...Y—R, т. е. прочность связи H...Y;  $\Delta\nu$  измеряет только ослабление связи A—H. Следовательно, если донор протонов A—H постоянный, то  $\Delta\nu$  может коррелировать с  $\Delta H$  при малых изменениях в молекуле донора электронов, т. е. в R, но не обязательно такая корреляция должна сохраняться при замене Y или даже при изменении степени гибридизации электронов Y.

Результаты<sup>174</sup> были подтверждены измерениями<sup>203</sup> методами ЯМР- и ИК-спектроскопии констант ассоциации фенола с *n*-гексилфторидом, *n*-бутилхлоридом, *n*-бутилбромидом и *n*-бутилиодидом. Хотя между величинами  $K$ , определенными разными методами, имеется некоторое количественное расхождение, однако последовательность в изменении протоноакцепторной способности алкилгалогенидов (F > Cl > Br > I) остается неизменной. Величины  $\Delta H$  ассоциации фенола с C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>F (0,9 ккал/моль) и C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl (0,5 ккал/моль), определенные калориметрически<sup>204</sup>, оказались в 3—4 раза меньше  $\Delta H$  для тех же систем, рассчитанных по данным ИК-спектров<sup>174</sup>. Для связей O—H...Hal (Hal=F, Cl) абсолют-

ное значение  $\Delta H < 1 \text{ ккал/моль}$  следует, вероятно, признать заниженным, так как более слабый протонодонор — хлороформ образует с  $\text{CCl}_4$  связи  $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$  с  $-\Delta H \approx 1,5 \text{ ккал/моль}$ <sup>205</sup>.

В ряде работ<sup>206—210</sup> изучались внутримолекулярные водородные связи  $\text{O}-\text{H}\dots\text{Hal}$  в *o*-замещенных галогенфенолах и влияние этих связей на положение *цис-транс*-равновесия. Полученные<sup>210</sup> величины  $\Delta H$  показывают, что сила внутримолекулярной водородной связи уменьшается в ряду  $\text{F} (1,63) = \text{Cl} (1,63) > \text{Br} (1,53) > \text{I} (1,32)$  для газовой фазы и в ряду  $\text{Cl} (1,62) > \text{Br} (1,57) > \text{I} (1,45) \geqslant \text{F} (1,44)$  в растворе циклогексана. По данным<sup>209</sup>, для газовой фазы величины  $\Delta H$  приблизительно вдвое больше, однако последовательность  $\text{Cl} (3,41) > \text{Br} (3,13) > \text{I} (2,75)$  сохраняется. Наиболее примечательно поведение фтора<sup>210</sup>, который образует почти самую сильную водородную связь в газовой фазе и наиболее слабую в растворе. По мнению авторов<sup>210</sup>, порядок изменения электронодонорной способности галогенов в газовой фазе не противоречит порядку, который следовало бы ожидать из рассмотрения размеров и электроотрицательности галогенов. На основании только электроотрицательности  $\text{F}$  должен давать более прочную связь, чем  $\text{Cl}$ , однако меньшие размеры атома  $\text{F}$  вызывают некоторое понижение прочности связи, так как группа  $\text{OH}$  не в состоянии приблизиться достаточно для оптимального перекрывания орбиталей  $1s (\text{H})$  и  $2p (\text{F})$ . В инертных растворителях *o*-F-фенол характеризуется наименьшей прочностью внутримолекулярной водородной связи, что указывает на наибольшее *транс* — *цис*-соотношение. Вероятно, *транс*-изомер в этом случае стабилизируется за счет предпочтительного образования межмолекулярных водородных связей, так как электронодонорная способность фтора в ряду галогенов максимальна.

Исследования относительной протонодонорной способности галогенводородов проведены в<sup>211—214</sup>. Для растворов в ароматических углеводородах оказалось, что относительный сдвиг  $\Delta v/v$  полосы  $\text{Hal}-\text{H}$  при образовании водородной связи со стандартным электронодонором уменьшается от  $\text{HF}$  к  $\text{HI}$ <sup>211</sup>. В этом ряду растет отношение интенсивностей полос связанных и свободных молекул  $\text{H}-\text{Hal}$ . На этом основании сделан вывод, что стабильность комплексов с водородной связью определяется кислотностью  $\text{HHal}$  и что относительный сдвиг полосы не характеризует прочности этих комплексов. Подобное утверждение сделали авторы<sup>212</sup>, измерившие частоты комплексов  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HBg}$  с диоксаном. Однако результаты<sup>213, 214</sup>, полученные путем измерений  $\Delta H$  водородной связи  $\text{HHal}$  с бензолом,  $\text{CCl}_4$ , кетонами и простыми эфирами в растворе  $\text{CCl}_4$  и в газовой фазе, поставили под сомнение выводы<sup>211, 212</sup>. Оказалось, что энергия водородной связи  $\text{HHal}$  со всеми перечисленными электронодонорами максимальна для  $\text{HF}$  и уменьшается при переходе к  $\text{HCl}$  и далее к  $\text{HBg}$ . Например, в случае ацетона величина  $-\Delta H$  составила для  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HBg}$  8,4; 6,1 и 5,7  $\text{ккал/моль}$  соответственно. Между энергией водородной связи  $\text{Hal}-\text{H}\dots\text{H}$  и относительным сдвигом частоты обнаружена симбатная зависимость.

Таким образом, для протонодоноров  $\text{X}-\text{H}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  и  $\text{I}$ ) прочность водородной связи с заданным акцептором уменьшается с ростом кислотности галогенводорода, что связано, вероятно, с уменьшением остаточной перекрывающей способности  $1s (\text{H})$ -орбитали по мере падения электроотрицательности  $\text{Hal}$ . Следует отметить, что, по данным<sup>214</sup>, максимальное изменение энергии связи  $\text{Hal}-\text{H}\dots\text{H}$  происходит при переходе от  $\text{HF}$  к  $\text{HCl}$ . При замене  $\text{HCl}$  на  $\text{HBg}$  это изменение значительно меньше. Вероятно, как и в случае ряда протонодоноров  $\text{PhXH}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$  и  $\text{Se}$ ) малые различия в  $\Delta H$  для тяжелых атомов можно объяснить ослаблением связи  $\text{Hal}-\text{H}$ , что, согласно<sup>106</sup>, в некоторой степени компенсиру-

ет уменьшение  $\Delta H$  за счет падения остаточной перекрывающей способности  $1s(H)$ -орбитали в том же направлении.

Таким образом, электронодонорная способность  $R-Hal$  и протоно-донарная способность  $Hal-H$  падают в ряду  $F > Cl > Br > I$ , причем максимальное различие в этих свойствах наблюдается при переходе от фтора к хлору.

#### IV. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Совокупность рассмотренных в предыдущих разделах данных позволяет установить некоторые общие закономерности в изменении протоно- и электронодонорной способностей в водородной связи, образованной однотипными соединениями с участием элементов V—VII групп. Попытаемся также установить, где это будет возможно, какие факторы играют определяющую роль в изменении свойств водородных связей  $A-H...Y$ ,  $X-H...B$  и  $X-H...Y$  (где  $A-H$  и  $B$  — стандартные протоно- и электронодоноры,  $X$  и  $Y$  — ряд элементов либо одной группы, либо одного периода).

Для водородных связей  $A-H...Y$  электронодонорная способность  $Y$ , принадлежащего к данной группе, уменьшается при переходе к более тяжелым элементам:  $N > P > As > Sb$ ;  $O > S > Se > Te$  и  $F > Cl > Br > I$ . Наибольшие различия в электронодонорной способности наблюдаются при переходе от элементов II к элементам III периода, т. е. между  $N$  и  $P$ ,  $O$  и  $S$ ,  $F$  и  $Cl$ , тогда как для более тяжелых элементов эти различия выражены в значительно меньшей степени. Отметим, что даже такие элементы, как  $Sb$ ,  $Te$  и  $I$ , имеющие металлический или полуметаллический характер, способны образовывать водородную связь в качестве электронодонора. Вероятно, протоноакцепторную способность можно рассматривать как почти исключительное свойство свободной электронной пары, и в настоящее время нет оснований отрицать наличие этого свойства у еще более тяжелых атомов, таких, как  $Bi$ ,  $Po$  и  $At$ .

Согласно современным представлениям<sup>10,181</sup>, основной вклад в образование водородной связи вносят электростатическое взаимодействие, отталкивание электронных облаков и перераспределение электронной плотности. Последнее включает перекрывание  $1s(H)$ - и  $pr(Y)$ -орбиталей и перенос заряда с высшей заполненной орбитали протоноакцептора  $Y$  на разрыхляющую  $\sigma$ -орбиталь связи  $A-H$  протонодонора. Полученные данные об уменьшении электронодонорной способности в V—VII группах при переходе к более тяжелым элементам позволяет считать, что основной вклад в энергию водородной связи вносит перекрывание  $1s(H)$ - и  $pr(Y)$ -орбиталей. С ростом  $n$  увеличивается диффузность и уменьшается орбитальная электронная плотность  $p$ -электронов, что наряду с растущим в том же направлении межэлектронным отталкиванием вызывает снижение перекрывающей способности  $pr(Y)$ -орбитали. С позиций модели комплексов с переносом заряда, следовало ожидать обратного — с ростом  $n$  электронодонорная способность  $Y$  должна была бы увеличиваться, так как при этом падает потенциал ионизации.

Отметим, что роль переноса заряда в водородной связи является наиболее дискуссионным вопросом. Эта модель привлекательна тем, что относит водородную связь к общему классу донорно-акцепторных комплексов. Однако корреляции между потенциалами ионизации  $Y$  и термодинамическими характеристиками ассоциации за счет водородной связи ограничены<sup>1</sup>. Наиболее веским экспериментальным аргументом против модели водородной связи с переносом заряда служит отсутствие полосы переноса заряда в спектрах комплексов с водородной связью<sup>215</sup>. Анализ

ИК-спектров с помощью электронно-колебательной теории<sup>178,216</sup>, основанной на представлениях Малликена<sup>180</sup>, также показал<sup>166</sup>, что перенос заряда не играет определяющей роли при образовании водородной связи элементами одной и той же группы в роли электронодоноров.

Эффект переноса заряда, как уже указывалось выше, может сводиться лишь к уменьшению разности теплот ассоциации между соседними членами группы по мере уменьшения потенциала ионизации. Такую же роль может сыграть и увеличение поляризуемости электронов  $Y$  с ростом  $n$ , приводящее к росту вклада дисперсионного взаимодействия.

Наиболее быстрое падение протоноакцепторной способности с ростом атомного номера наблюдается в серии электронодоноров, принадлежащих к V группе. Хойновский<sup>166</sup> объясняет это тем, что для соединений элементов V группы характерны наибольшие различия в гибридизации орбитали свободной электронной пары. Это следует из сравнения величин валентных углов в соответствующих алкильных производных:  $(CH_3)_3N$  —  $109^\circ$ ,  $(CH_3)_3P$  —  $100^\circ$ ,  $(CH_3)_3As$  —  $96^\circ$  для V группы и  $(CH_3)_2O$  —  $111^\circ$ ,  $(CH_3)_2S$  —  $105^\circ$  — для VI группы. Эти данные показывают, что рост  $s$ -характера орбитали свободной электронной пары, приводящий к уменьшению ее перекрывающей способности<sup>217,218</sup>, происходит в V группе быстрее, чем в VI. Если предположить по аналогии, что наиболее медленно будет расти  $s$ -характер в VII группе, то можно понять слабое изменение электронодонорной способности при переходе от Cl к Br и I.

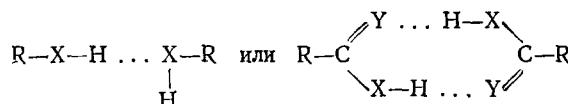
Рассмотрим теперь, как изменяется электронодонорная способность в водородной связи  $A—H...Y$  для  $Y$ , принадлежащих к разным группам одного и того же периода. Ранее<sup>4</sup> установлено, что для элементов II периода электронодонорная способность уменьшается в ряду:  $N > O > F$ , т. е. с ростом электроотрицательности  $Y$ . Данные табл. 13—15, 19 позволяют считать, что такая тенденция в изменении электронодонорной способности сохраняется в III, IV и, возможно, V периодах:  $P > S > Cl$ ;  $As > Se > Br$  и  $Sb > Te > I$ , хотя отличия для соседних членов ряда постепенно уменьшаются по мере увеличения номера периода. Расчеты энергии водородной связи<sup>27</sup> и заселенности связи  $H...Y$ <sup>219</sup> показали, в соответствии с экспериментальными данными, что электронодонорная способность  $Y$  уменьшается в ряду  $P > S > Cl$  и  $Se > Br$ .

Итак, на основании известных данных можно считать, что электронодонорная способность элементов V—VII групп одного и того же периода, в отличие от ряда электронодоноров одной группы, уменьшается с ростом электроотрицательности. Следовательно, электростатическое взаимодействие не является определяющим при образовании водородных связей даже с такими «жесткими» основаниями, как соединения кислорода и фтора. Вероятно, протоноакцепторная способность элементов одного периода определяется перераспределением заряда между молекулярными фрагментами комплекса  $AH...Y$  как за счет перекрывания  $1s(H)$ - и  $pr(Y)$ -орбиталей, так и в результате переноса заряда с орбитали  $pr(Y)$  протоноакцептора на разрыхляющую  $\sigma$ -орбиталь связи  $A—H$  протонодонора. При переходе от N к F, от P к Cl и т. д. на атоме  $Y$  увеличивается число свободных электронных пар, что приводит к росту межэлектронного отталкивания<sup>176</sup>  $A...Y$  и к ухудшению условий перекрывания  $1s(H)$ - и  $pr(Y)$ -орбиталей. Кроме того, рост потенциала ионизации в том же направлении затрудняет перенос заряда на разрыхляющую  $\sigma$ -орбиталь связи  $A—H$ . Совместное действие названных факторов может объяснить наблюдавшееся падение электронодонорной способности в пределах одного и того же периода при переходе к более тяжелым элементам.

Рассмотрим, как изменяется протонодонорная способность в водородной связи  $X-H \dots B$ , хотя, как мы видели, для элементов III, IV и V периодов в литературе имеется очень мало данных. Тем не менее можно считать, что для элементов одной группы или одного периода справедливы следующие ряды падения протонодонорной способности:  $NH > PH$ ,  $OH > SH \approx SeH$  и  $FH > ClH > BrH > IH$ ;  $FH > OH > NH$  и  $ClH > SH > PH$ <sup>27</sup>.

Как известно<sup>2</sup>, протонодонорная способность группы  $XH$  определяется, главным образом, склонностью атома  $H$  этой группы принимать электроны атома  $B$  с использованием остаточной перекрывающей способности  $1s(H)$ -орбитали. Такая способность должна расти с уменьшением интеграла перекрывания  $X-H$ -связи<sup>60</sup>, т. е. с ростом степени «протонизации» атома водорода. При увеличении электроотрицательности атома  $X$  интеграл перекрывания в связи  $X-H$  уменьшается, что приводит к увеличению протонодонорной способности группы  $X-H$ . Кроме того, с ростом электроотрицательности  $X$  увеличивается дипольный момент связи  $X-H$ , а следовательно, и вклад электростатического взаимодействия в энергию водородной связи. Эти причины и обусловливают увеличение протонодонорной способности  $X-H$  при переходе к более тяжелым элементам в периоде и к более легким — в группе. Следует отметить, что в пределах одного периода кислотность и протонодонорная способность  $X-H$  совпадают, так как энергия связи  $X-H$  и степень «протонизации» атома водорода изменяются антибатно. Напротив, в пределах одной группы энергия связи и степень «протонизации» изменяются параллельно, что вызывает обратную зависимость между кислотностью и протонодонорной способностью.

Рассмотрим теперь, как влияют на свойства водородной связи одновременное изменение протоно- и электронодонорной способности взаимодействующих молекул. Такая ситуация возникает в процессах самоассоциации:



при замене заместителя. Электроноакцепторные заместители, например, увеличивают протонодонорную способность группы  $X-H$ , но понижают электронодонорную способность  $X$  или  $Y$ . Суммарный эффект заместителя будет зависеть от соотношения вкладов электронодонора и донора протонов в энергию водородной связи. Представляются возможными три случая: а) вклад электронодонорных заместителей упрочняет связь; б) вклад протонодонора играет определяющую роль и электроноакцепторные заместители упрочняют водородную связь; в) увеличение (уменьшение) протонодонорной способности  $X-H$  компенсируется уменьшением (увеличением) электронодонорной способности  $X$  или  $Y$ , при этом прочность водородной связи не должна зависеть от природы заместителя.

Анализ экспериментальных данных позволил автору настоящего обзора сделать некоторые предположения общего характера<sup>85</sup>. Так, было установлено, что прочность водородных связей в самоассоциатах замещенных анилинов растет с введением электронодонорных заместителей<sup>220</sup>; склонность меркаптанов к самоассоциации более выражена, чем для тиофенола<sup>15</sup>; самоассоциация фенолов увеличивается в последовательности  $n$ -хлорфенол  $<$   $n$ -фторфенол  $<$   $n$ -крезол<sup>221</sup> и прочность самоассоциатов растет при переходе от этанола к трет-бутиanolу<sup>94</sup>. Все эти

данные приводят к выводу, что в рядах соединений, образующих водородные связи типа NH...N, SH...S, OH...O и, вероятно, вообще «гомоквантовые» связи типа X—H...X' (где X и X' — атомы элементов одного периода), изменение прочности водородной связи определяется, главным образом, изменением свойств электронодонора.

Напротив, можно полагать, что в рядах соединений, ассоциированных посредством «гетероквантовых» связей типа X—H...Y (где X и Y — атомы элементов различных периодов), изменение прочности ассоциатов будет определяться изменением свойств того из атомов, электроны которого, участвующие в образовании водородной связи, характеризуются большим значением главного квантового числа. Так, в случае связи S—H...O изменение  $\Delta H$  должно определяться изменением протонодонорной способности группы SH, а для связей NH...P — изменением под влиянием заместителей электронодонорных свойств атома фосфора. Последнее предположение объясняет характер влияния заместителей на прочность самоассоциатов тиобензойных кислот<sup>85</sup>, соотношение величин  $\rho$  (уравнения (1) и (2)) в случае ассоциации тиофенолов с ацетофенонаами<sup>52</sup> и смещение тиол-тионового равновесия<sup>88</sup> под влиянием заместителей.

Вследствие того, что влияние заместителей сводится к электронной поляризации реакционного центра молекулы, некоторое объяснение физической сущности сформулированного эмпирического правила<sup>85</sup> дают результаты расчетов методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП/2) сдвигов зарядов<sup>222</sup> на молекулярных фрагментах в комплексах HSH...OH<sub>2</sub> и HOH...SH<sub>2</sub><sup>195</sup>. Эти комплексы являются одним из простейших примеров «гетероквантовых» водородных связей. Оказалось, что сдвиг заряда в молекуле H<sub>2</sub>O в роли как электроно-, так и протонодонора равен нулю либо во много раз меньше, чем сдвиг заряда в молекуле H<sub>2</sub>S. Это можно объяснить тем, что при переходе от O к S увеличиваются деформируемость и поляризуемость электронных облаков. Указанные результаты свидетельствуют о том, что при образовании «гетероквантовых» водородных связей SH...O и OH...S максимальные сдвиги заряда происходят именно на тех фрагментах комплекса, где изменение свойств, согласно<sup>85</sup>, оказывает решающее влияние на изменение энергии связи. Следовательно, большая чувствительность энергии «гетероквантовой» водородной связи к изменению свойств атома с большим главным квантовым числом для валентных электронов объясняется тем, что на молекулярном фрагменте с таким атомом происходит максимальный сдвиг заряда при образовании комплекса с водородной связью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
2. Сб. Водородная связь, «Наука», М., 1964.
3. R. Foster, C. A. Fyfe, Progr. Nucl. Magn. Resonance, 4, 1 (1969).
4. J. C. Davis, K. K. Deb, Adv. Magn. Resonance, 4, 201 (1970).
5. А. И. Бродский, В. Д. Плоходенко, В. С. Кук, Успехи химии, 39, 753 (1970).
6. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, Appl. Spectrosc. Rev., 2, 1 (1968).
7. H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas, J. Mol. Struct., 1, 449 (1968).
8. S. Bratoz, Adv. Quant. Chem., 3, 209 (1967).
9. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, J. Mol. Struct., 6, 253 (1970).
10. P. A. Kollman, L. C. Allen, Chem. Rev., 72, 283 (1972).
11. Н. Д. Соколов, ЖВХО, 17, 299 (1972).
12. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Успехи химии, 42, 39 (1973).
13. S. H. Marcus, S. J. Miller, J. Phys. Chem., 68, 331 (1964).
14. S. H. Marcus, S. J. Miller, Там же, 73, 453 (1969).
15. S. H. Marcus, S. J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 88, 3719 (1966).
16. S. J. Hu, S. J. Miller, Org. Magn. Resonance, 5, 197 (1973).

17. S. Sighn, C. N. R. Rao, J. Phys. Chem., 71, 1074 (1967).
18. M. M. Rousselot, M. I. Lekomte, Compt. Rend. (C), 262, 26 (1966).
19. A. П. Килимов, М. А. Свечникова, Б. М. Гладштейн, Б. Л. Захаров, Ж. общ. химии, 37, 768 (1967).
20. J. E. Lowder, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, 10, 1085 (1970).
21. О. П. Яблонский, Н. М. Родионова, Л. Ф. Лапука, Ж. прикл. спектроскоп., 19, 654 (1973).
22. О. П. Яблонский, Н. М. Родионова, Л. Ф. Лапука, Там же, 19, 750 (1973).
23. Ф. Д. Мамедов, М. А. Салимов, Изв. АН АзССР, 1973, 104.
24. C. R. Kanekar, G. Govil, C. L. Knetrops, H. H. Dhingra, Proc. Indian Acad. Sci., 65A, 265 (1967).
25. W. S. Fyfe, J. Chem. Phys., 21, 2 (1953).
26. J. R. Sabin, Там же, 54, 4675 (1971).
27. W. C. Topp, L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 96, 5291 (1974).
28. R. B. Alencastro, C. Sandorfy, Canad. J. Chem., 50, 3594 (1972).
29. G. Geiseler, H. Seidel, J. Fruwert, Spectrochim. Acta, 29A, 1385 (1973).
30. K. Morokuma, L. Pedersen, J. Chem. Phys., 48, 3275 (1968).
31. J. R. Sabin, J. Am. Chem. Soc., 93, 3613 (1971).
32. P. A. Kollman, L. C. Allen, Там же, 92, 753 (1970).
33. P. A. Kollman, L. C. Allen, J. Chem. Phys., 51, 3286 (1969).
34. P. A. Kollman, L. C. Allen, Там же, 52, 5085 (1970).
35. M. Eigen, Disc. Faraday Soc., 39, 7 (1965).
36. R. L. Scott, J. Phys. Chem., 75, 3843 (1971).
37. R. Mathur, E. D. Becker, R. B. Bradley, N. C. Li, Там же, 67, 2190 (1963).
38. R. Mathur, S. M. Wang, N. C. Li, Там же, 68, 2140 (1964).
39. В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, ДАН СССР, 186, 610 (1969).
40. S. J. Hu, E. Goldberg, S. L. Miller, Org. Magn. Resonance, 4, 683 (1972).
41. N. Muller, R. C. Reiter, J. Chem. Phys., 42, 3263 (1965).
42. G. R. Willey, S. J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 94, 3287 (1972).
43. В. К. Погорелый, Канд. дисс., ИФХ, Киев, 1969.
44. S. Singh, A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, Trans. Faraday Soc., 62, 1056 (1966).
45. S. Mukherjee, S. R. Palit, S. K. De, J. Phys. Chem., 74, 1389 (1970).
46. J. G. David, H. F. Hallam, Trans. Faraday Soc., 60, 2013 (1964).
47. Дж. Б. Барлин, Д. Д. Перрен, Успехи химии, 37, 1303 (1968).
48. В. К. Погорелый, И. И. Кухтенко, Теор. и эксперим. химия, 8, 253 (1972).
49. И. М. Гинзбург, Опт. и спектр., 17, 57 (1964).
50. K. Müller, Org. Magn. Resonance, 3, 331 (1971).
51. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069 (1961).
52. В. К. Погорелый, И. И. Кухтенко, Теор. и эксперим. химия, 8, 400 (1973).
53. Г. В. Сандул, В. С. Куц, В. Д. Походенко, Теор. и эксперим. химия, 8, 349 (1972).
54. В. К. Погорелый, В. П. Прокопенко, И. П. Грагеров, Там же, 10, 399 (1974).
55. В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, Успехи химии, 39, 1856 (1970).
56. J. Schneider, J. Chem. Phys., 23, 26 (1953).
57. R. Drago, J. Am. Chem. Soc., 85, 3125 (1963).
58. А. Е. Луцкий, Е. И. Гончарова, Укр. хим. ж., 38, 1223 (1972).
59. В. К. Погорелый, В. П. Прокопенко, И. П. Грагеров, Теор. и эксперим. химия, 11, 597 (1975).
60. А. Е. Луцкий, Ж. общ. химии, 32, 4099 (1962).
61. А. Е. Луцкий, Теор. и эксперим. химия, 1, 815 (1965).
62. А. Е. Луцкий, А. И. Митичкин, Г. И. Шереметьева, ДАН СССР, 214, 381 (1974).
63. J. G. David, H. F. Hallam, Spectrochim. Acta, 21, 841 (1965).
64. M. Lambros, R. Passerini, Bull. Soc. Chim. France, 1957, 311.
65. А. Е. Луцкий, А. К. Кульчицкая, Е. М. Обухова, Г. И. Шереметьева, Ж. общ. химии, 36, 1577 (1966).
66. И. М. Гинзбург, А. А. Логинова, ДАН СССР, 156, 1382 (1964).
67. Э. И. Гудиев, Б. И. Султанов, Докл. АН АзССР, 28, 29 (1972).
68. M. Hirota, R. Hashi, Tetrahedron, 25, 5953 (1969).
69. F. Duus, E. B. Pedersen, S. O. Lawesson, Там же, 25, 5703 (1969).
70. T. Kobayashi, A. Yamashita, Y. Furuya, R. Horie, M. Hirota, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1494 (1972).
71. N. Mori, S. Kaido, K. Suzuki, M. Nakamura, Y. Tsuzuki, Там же, 44, 1858 (1971).
72. D. Plant, D. S. Tarbell, C. Whiteman, J. Am. Chem. Soc., 77, 1572 (1955).
73. P. J. Krueger, Tetrahedron, 26, 4753 (1970).
74. W. R. Snyder, H. D. Schreiber, J. N. Spencer, Spectrochim. Acta, 29A, 1225 (1973).
75. J. N. Spencer, L. Casey, J. Buckfelder, H. D. Schreiber, J. Phys. Chem., 78, 1415 (1974).
76. А. Е. Луцкий, Теор. и эксперим. химия, 7, 95 (1971).
77. R. Mecke, H. Spiesecke, Chem. Ber., 89, 1110 (1956).
78. N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., 45, 693 (1949).
79. M. Cefola, P. S. Simon, P. S. Gentile, A. V. Celiano, Talanta, 9, 537 (1962).

80. И. М. Гинзбург, А. А. Логинова, Опт. и спектр., 20, 241 (1966).
81. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, B. D. N. Rao, P. Venkateswarlu, Trans. Faraday Soc., 58, 855 (1962).
82. Л. И. Гурьева, В. И. Дулова, Ж. физ. химии, 46, 831 (1972).
83. R. B. Alencastro, C. Sandorfy, Canad. J. Chem., 51, 1443 (1973).
84. В. К. Погорелый, Теор. и эксперим. химия, 7, 841 (1971).
85. В. К. Погорелый, ДАН СССР, 204, 110 (1972).
86. P. K. Glasoe, S. Hallock, M. Howe, J. M. Duke, Spectrochim. Acta, 27A, 2309 (1971).
87. С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1561.
88. С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер, М. И. Кабачник, Там же, 1960, 1571.
89. G. Allen, R. O. Colclough, J. Chem. Soc., 1957, 3912.
90. M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, Tetrahedron, 9, 10 (1960).
91. В. К. Погорелый, И. И. Кухтенко, Т. А. Маstryукова, ДАН СССР, 214, 358 (1974).
92. E. Lippert, Ber. Bunsenges phys., Chem., 67, 267 (1963).
93. C. M. Huggins, G. C. Pimentel, J. M. Shoolery, J. Phys. Chem., 60, 1311 (1956).
94. G. Feeney, S. M. Walker, J. Chem. Soc., 1966, 1148.
95. A. Menefee, D. Alford, C. Scott, Там же, 25, 370 (1956).
96. L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, London, 1958.
97. Е. В. Ракитина, Н. Т. Лосева, ДАН Тадж. ССР, 13, 28 (1970).
98. Е. М. Попов, Канд. дисс., ИНЭОС, М., 1958.
99. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маяни, Успехи химии, 30, 846 (1961).
100. Р. А. Булгакова, Р. Р. Шагидуллин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 672.
101. Р. Р. Шагидуллин, И. П. Липатова, Л. И. Вачугова, Р. А. Черкасов, Там же, 1972, 847.
102. Р. Р. Шагидуллин, И. П. Липатова, О. А. Раевский, Л. И. Вачугова, Там же, 1973, 541.
103. В. К. Погорелый, И. И. Кухтенко, Т. Ф. Дивнич, Теор. и эксперим. химия, 11, 242 (1975).
104. Т. А. Маstryukova, Докт. дисс., ИНЭОС, М., 1967.
105. М. И. Кабачник, ДАН СССР, 110, 393 (1956).
106. Т. А. Маstryukova, М. И. Кабачник, Успехи химии, 38, 1751 (1969).
107. H. Marsmann, L. C. D. Gruenweghe, L. J. Schaad, J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 92, 6107 (1970).
108. В. К. Погорелый, И. И. Кухтенко, Тезисы XII Украинской республиканской конференции по органической химии, Ужгород, 1974, стр. 109.
109. M. Eigen, L. de Maeyer, Rates and Mechanisms of Reactions, N. Y., 1963.
110. Н. Д. Соколов, ДАН СССР, 60, 825 (1948).
111. А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 3.
112. А. И. Бродский, ДАН СССР, 33, 847 (1953).
113. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 24, 275 (1955).
114. А. И. Бродский, В сб. Водородная связь, «Наука», М., 1964.
115. Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, 57, 205 (1955).
116. E. Grunwald, Progr. Phys. Org. Chem., 3, 307 (1965).
117. Е. А. Пшеничнов, Н. Д. Соколов, ДАН СССР, 137, 352 (1961).
118. Е. А. Pshenichnov, N. D. Sokolov, Inter. J. Quantum Chem., 1, 855 (1967).
119. Г. В. Санда, В. С. Куц, В. Д. Походенко, Теор. и эксперим. химия, 8, 340 (1972).
120. В. К. Погорелый, В. П. Прокопенко, И. П. Грагеров, Там же, 8, 253 (1972).
121. В. П. Прокопенко, В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, Ж. орган. химии, 11, 1802 (1975).
122. J. F. Whidby, D. E. Leiden, J. Phys. Chem., 74, 202 (1970).
123. P. C. Jocelyn, Biochemistry of the SH-group, Acad. Press, N. Y., 1972.
124. И. П. Грагеров, В. К. Погорелый, А. И. Бродский, ДАН СССР, 178, 880 (1968).
125. И. П. Грагеров, В. К. Погорелый, Там же, 185, 1052 (1969).
126. H. Lippert, T. Prigge, Lieb. Ann. Chem., 659, 81 (1962).
127. N. Mori, Y. Takahashi, Y. Tsuzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2720 (1967).
128. R. W. Taft, D. Gurka, P. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 91, 4801 (1969).
129. T. Gramstad, W. J. Fuglevik, Acta Chem. Scand., 16, 2368 (1962).
130. R. Arnold, G. Klose, P. H. Thomas, E. Uhlemann, Tetrahedron, 25, 2957 (1969).
131. S. Mukherjee, A. K. Ghosh, S. K. Palit, S. K. De, J. Indian Chem. Soc., 47, 1053 (1970).
132. T. M. Barakat, J. Nelson, S. M. Nelson, A. D. E. Pullin, Trans. Faraday Soc., 65, 41 (1969).
133. M. Goldstein, C. B. Mullins, H. A. Willis, J. Chem. Soc. (B), 1970, 321.
134. A. D. Sherry, K. F. Purcell, J. Am. Chem. Soc., 94, 1853 (1972).
135. М. О. Буланин, Г. С. Денисов, Р. А. Пушкина, Опт. и спектр., 6, 754 (1959).
136. H. L. Liao, D. E. Martire, J. Am. Chem. Soc., 96, 2058 (1974).
137. G. C. Vogel, R. S. Drago, Там же, 92, 5347 (1970).
138. R. S. Drago, G. C. Vogel, T. E. Needham, Там же, 93, 6014 (1971).
139. R. S. Drago, T. D. Epley, Там же, 91, 2883 (1969).

140. K. F. Purcell, J. A. Stikeleather, S. D. Brunk, Там же, 91, 4019 (1969).
141. R. S. Drago, B. B. Wayland, Там же, 87, 3571 (1965).
142. Р. Дж. Пирсон, Успехи химии, 40, 1273 (1973).
143. J. P. Sheridan, D. E. Martire, Y. B. Tewari, J. Am. Chem. Soc., 94, 3294 (1972).
144. W. G. Paterson, D. M. Cameron, Canad. J. Chem., 41, 198 (1963).
145. C. J. Creswell, A. L. Allard, J. Am. Chem. Soc., 85, 1723 (1963).
146. R. E. Kagarise, Spectrochim. Acta, 19, 629 (1963).
147. A. N. Campbell, E. M. Katzmark, Canad. J. Chem., 44, 917 (1966).
148. R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, Ed. Wiley, N. Y., 1969.
149. J. Homer, M. Cooke, J. Am. Chem. Soc., 91, 773, 777, 1984, 2862 (1969).
150. M. D. Johnston, F. P. Gasparro, J. D. Kuntz, Там же, 91, 5715 (1969).
151. G. R. Wiley, S. J. Miller, Там же, 94, 3287 (1972).
152. K. W. Jolley, L. M. Hughes, I. D. Watson, Austr. J. Chem., 27, 287 (1974).
153. Л. М. Эштейн, А. Н. Жданова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 87.
154. O. Foss, Organic Sulphur Compounds, ed. C. I. Kharach, Oxford, v. 1, 1960, p. 70.
155. U. Dabrowska, J. Dabrowski, Adv. Mol. Relax. Processes, 6, 81 (1973).
156. S. Mukherjee, S. K. De, S. R. Palit, Indian J. Chem., 11, 1011 (1973).
157. P. G. F. Griffiths, G. D. Morgan, B. Ellis, Spectrochim. Acta, 28A, 1899 (1972).
158. A. D. Sherry, K. F. Purcell, J. Am. Chem. Soc., 94, 1848 (1972).
159. Р. Р. Шагидуллин, И. П. Липатова, Л. И. Вачугова, С. А. Самарцева, ДАН СССР, 202, 617 (1972).
160. Р. Р. Шагидуллин, С. В. Изосимова, И. А. Ламанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2778.
161. W. Walter, H. P. Kubersky, J. Lieb. Ann. Chem., 1973, 821.
162. J. P. Chesick, J. Donohue, Acta Cryst., 27B, 1441 (1971).
163. B. Ellis, P. J. F. Griffiths, Spectrochim. Acta, 22, 2005 (1966).
164. K. R. Bhaskar, R. K. Gosavi, C. N. R. Rao, Trans. Faraday Soc, 62, 29 (1966).
165. J. Chojnowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 18, 309 (1970).
166. J. Chojnowski, Там же, 18, 317 (1970).
167. E. M. Arnett, Progr. Phys. Org. Chem., 1, 223 (1963).
168. H. A. Bent, Chem. Rev., 68, 587 (1968).
169. J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 22, 1460 (1954).
170. D. Gurka, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 91, 4794 (1969).
171. R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., 5, 839 (1937).
172. B. Silver, Z. Luz, J. Am. Chem. Soc., 83, 786 (1961).
173. E. Grunwald, M. Cocivera, J. Phys. Chem., 68, 3234 (1964).
174. R. West, D. L. Powell, L. S. Wheatley, M. K. Lee, P. R. Schleyer, J. Am. Chem. So . 84, 3221 (1962).
175. R. West, D. L. Powell, M. K. Lee, L. S. Wheatley, Там же, 86, 3227 (1964).
176. А. Е. Луцкий, Л. П. Батракова, Л. А. Федотова, Ж. общ. химии, 42, 1820 (1972).
177. J. Chojnowski, W. W. Brandt, J. Am. Chem. Soc., 90, 1384 (1968).
178. H. B. Friedrich, W. B. Person, J. Chem. Phys., 44, 2161 (1966).
179. R. S. Mulliken, W. B. Person, Ann. Rev. Phys. Chem., 13, 107 (1962).
180. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 61, 20 (1963).
181. F. B. Duisneveldt, J. N. Murrell, Там же, 46, 1759 (1967).
182. В. К. Погорелый, И. И. Кухтенко, А. Е. Луцкий, Теор. и эксперим. химия, 10, 824 (1974).
183. E. Osawa, K. Kitamura, Z. Yoshida, J. Am. Chem. Soc., 89, 3814 (1967).
184. А. И. Толмачев, Л. В. Папп, Е. В. Рыльцов, Ю. П. Егоров, Ж. общ. химии, 44, 2747 (1974).
185. В. К. Погорелый, И. И. Кухтенко, А. И. Толмачев, Теор. и эксперим. химия, 11, 619 (1975).
186. Е. Н. Гурьянова, Успехи химии, 37, 1981 (1968).
187. N. Brown, P. Bladon, Spectrochim. Acta, 21, 1277 (1965).
188. А. И. Егорочкин, М. Н. Бочкарев, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хориев, ДАН СССР, 198, 96 (1971).
189. Е. В. Рыльцов, И. Е. Болдескул, А. Ф. Павленко, Ю. П. Егоров, В. П. Аккерман, Ж. прикл. спектр., 16, 512 (1972).
190. Р. Р. Шагидуллин, И. П. Липатова, И. А. Нурутдинов, С. А. Самарцева, ДАН СССР, 211, 1363 (1973).
191. D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1954, 332.
192. Л. Н. Курковская, Н. Н. Шапелько, И. Я. Квитко, Ю. Н. Кошелев, Ж. орган. химии, 8, 215 (1972).
193. M. H. Krackov, C. N. Lee, H. G. Maunler, J. Am. Chem. Soc., 87, 892 (1965).
194. C. Cannon, Spectrochim. Acta, 10, 341 (1958).
195. В. К. Погорелый, Материалы XI Менделеевского съезда, секция Физическая химия, «Наука», Алма-Ата, 1975, стр. 77.
196. E. R. Lippincot, R. Schroeder, J. Chem. Phys., 23, 1099 (1955).

197. G. J. Korinek, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., 35, 1157 (1957).  
 198. M. L. Josien, P. Dizabo, Bull. Soc. chim. France, 1958, 188.  
 199. P. R. Schleyer, R. West, J. Am. Chem. Soc., 81, 3164 (1959).  
 200. E. D. Becker, Spectrochim. Acta, 17, 436 (1961).  
 201. A. W. Baker, W. W. Kaeding, J. Am. Chem. Soc., 81, 5904 (1959).  
 202. J. H. Richards, S. Walker, Trans. Faraday Soc., 57, 412 (1961).  
 203. W. W. Brandt, J. Chojnowski, Spectrochim. Acta, 25A, 1639 (1969).  
 204. T. D. Epley, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 89, 5770 (1967).  
 205. T. Gramstad, Q. Mundheim, Spectrochim. Acta, 28A, 1405 (1972).  
 206. D. A. Jones, I. G. Wilkinson, Chem. Ind. (London), 1960, 661.  
 207. E. A. Allan, L. W. Reeves, J. Phys. Chem., 66, 613 (1962); 67, 591 (1963).  
 208. A. W. Baker, A. T. Schulgin, Canad. J. Chem., 43, 650 (1965).  
 209. Tiensung Lin, E. Fishman, Spectrochim. Acta, 23A, 491 (1967).  
 210. G. L. Carlson, W. G. Fateley, J. Phys. Chem., 76, 1553 (1972).  
 211. J. Lascombe, M. L. Josien, J. Chim. Phys., 54, 761 (1957).  
 212. P. Grange, J. Lascombe, Там же, 60, 1119 (1963).  
 213. Д. Н. Щепкин, Опт. и спектр., 19, (709 (1965).  
 214. Д. Н. Щепкин, Теор. и эксперим. химия, 2, 276 (1966).  
 215. U. Jentschura, E. Lippert, Z. phys. Chem. (BRD), 75, 88 (1971).  
 216. E. E. Ferguson, F. A. Matsen, J. Am. Chem. Soc., 82, 3268 (1960).  
 217. M. A. Bent, J. Chem. Educ., 37, 616 (1960).  
 218. J. Schneider, J. Chem. Phys., 23, 26 (1953).  
 219. А. Е. Луцкий, Т. Н. Марченко, Теор. и эксперим. химия, 10, 341 (1974).  
 220. Г. В. Сандул, В. С. Куц, В. Д. Походенко, Там же, 7, 658 (1971).  
 221. V. S. Griffiths, G. Socrates, J. Mol. Spectr., 21, 302 (1966).  
 222. P. A. Kollman, L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 93, 4991 (1971).

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР,  
Киев