

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

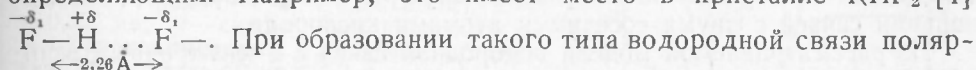
Д. Н. ШИГОРИН и Н. С. ДОКУНИХИН

**ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ
НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И
ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 IV 1954)

А. Н. Терениным (1) было отмечено существенное влияние водородной связи, включенной в молекулы с π -электронным взаимодействием, на распределение энергии в их электронных спектрах поглощения и флуоресценции. Вопрос о природе водородной связи и ее проявлении в колебательных и электронных спектрах молекул был также рассмотрен ранее одним из нас (2,3).

Можно выделить два случая образования водородных связей, в которых природа ее неодинакова. Существует тип водородной связи, в которой дипольное (электростатическое) взаимодействие является определяющим. Например, это имеет место в кристалле KNH_2 [4]

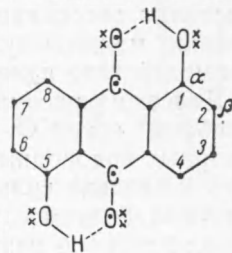


При образовании такого типа водородной связи полярность связи $\text{X}-\text{H}$ несколько увеличивается, что должно сказаться на усилении интенсивности полосы в инфракрасном спектре поглощения и увеличении константы диссоциации.

Другой тип водородной связи характеризуется преобладающим значением π -электронного взаимодействия в ее образовании и определении ее природы. К такому типу связей относятся определенные внутримолекулярные водородные связи, включенные в «сопряженные системы» связей. Природа такого типа водородной связи определяется тем, что электрон атома водорода при известных условиях может непосредственно участвовать во взаимодействии с π -электронами соседних атомов и передавать это взаимодействие по системе «сопряженных» связей, что способствует обобществлению электронов в молекуле.

При наличии относительно малых расстояний между атомами в связи $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ (как в случае глиоксима никеля 2,42 Å (5)) возможно образование единого электронного облака, связывающего два атома кислорода и протон. Включение атома водорода в π -электронное взаимодействие молекулы сопровождается определенной деформацией его электронного облака и соответствующими энергетическими изменениями.

Деформация электронного облака атома водорода в случае образования внутримолекулярной водородной связи с π -электронным взаимодействием должна существенно отличаться от той деформации, которую оно испытывает при образовании водородной связи, где дипольное взаимодействие играет решающую роль. Если в случае образования водородной связи с преимущественным значением дипольного взаимодействия электронное облако атома водорода испытывает одностороннюю деформацию в направлении одного («своего») электроотрицательного атома (F), то при образовании внутримолекулярной водородной связи с π -электронным



1. 1,5-диоксianтрахион
(точки — π -электроны,
крестики — неподеленные
электронные пары)

взаимодействием, повидимому, происходит деформация электронного облака атома водорода в направлении обоих атомов кислорода в группе $O-H-O$ («двухсторонняя деформация»), что должно привести к уменьшению полярности связи.

В тех случаях, когда в силу структурных особенностей молекулы атомы водорода «вынужденно» располагаются почти на равных расстояниях между атомами $O-H-O$ (как, например, в глиоксиме никеля), не исключена возможность существенной деформации электронного облака атома водорода в направлении, перпендикулярном к связи ($\sigma \rightarrow \pi$). Плоскостное расположение групп способствует π -электронному взаимодействию.

В литературе имеются рентгеноструктурные работы, в которых отмечается соответствующая деформация электронного облака атома водорода, участвующего в образовании водородной связи ⁽⁶⁾.

Затрата энергии на изменение энергетических состояний электронов окупается, повидимому, тем, что взаимодействие электронов (при известных условиях) с несколькими соседними атомами энергетически более выгодно.

Из рассматриваемой модели водородной связи с преобладающим значением π -электронного взаимодействия можно сделать следующие выводы. Снижение частоты валентного колебания группы $O-H$ в этом случае объясняется резким уменьшением электронной плотности в связи вследствие непосредственного участия электрона атома водорода в образовании связей с двумя соседними атомами кислорода.

Из рассматриваемой модели водородной связи с π -электронным взаимодействием также следует, что полярность групп $O-H$ (или вообще $X-H$), принимающих участие в ее образовании, должна уменьшаться. Следовательно, в инфракрасном спектре поглощения интенсивность полосы группы $O-H...$, образующей внутримолекулярную водородную связь с преимущественным значением π -электронного взаимодействия, должна быть меньше интенсивности полосы $O-H...$, участвующей в образовании межмолекулярной водородной связи, где дипольное взаимодействие играет главную роль.

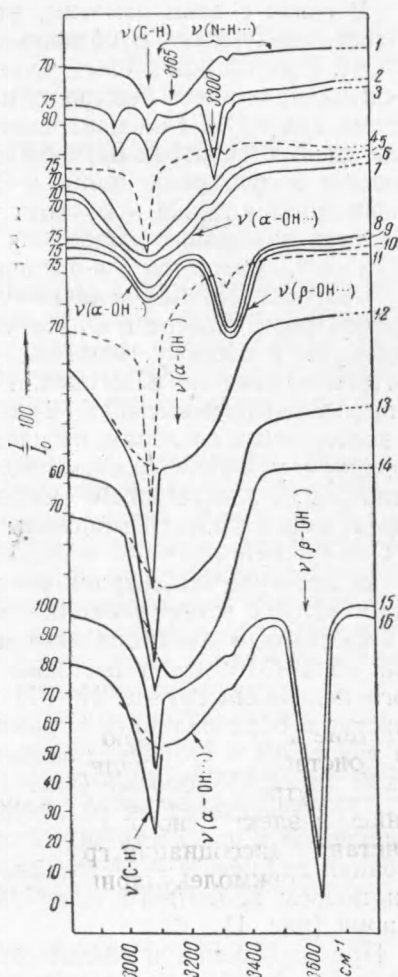
Константа диссоциации для групп $O-H...$, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей с преимущественным значением π -электронного взаимодействия, должна быть значительно ниже константы диссоциации групп $-O-H...$, принимающих участие в образовании межмолекулярных водородных связей, в которых дипольное взаимодействие имеет решающее значение.

Далее, из рассматриваемой модели следует, что полосы валентных колебаний групп $O-H$ и др., участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей с π -электронным взаимодействием, должны быть не только сильно смещены в сторону длинных волн, но и сильно размыты. В этом случае группа $-O-H...$ непосредственно включается в π -электронное взаимодействие всей молекулы. Поэтому поглощенная группой $O-H...$ энергия в виде кванта света будет интенсивно передаваться, рассеиваться внутри молекулы благодаря π -электронному взаимодействию, распространенному на всю частицу. Это приведет к сокращению времени жизни молекулы в возбужденном колебательном состоянии, что, согласно соотношению «неопределенностей» $\tau \Delta E = h$, должно сопровождаться размытием полосы. Экспериментальные результаты, полученные в этой работе по измерению инфракрасных спектров поглощения окси- и amino-производных антрахинона, подтверждают правильность теоретических представлений, учитывающих π -электронную природу водородной связи.

Анализ этих результатов (см. рис. 1) показывает, что как в кристаллическом, так и в парообразном состоянии веществ полосы валентных колебаний α -групп $O-H...$, участвующих в образовании внутримолеку-

лярных водородных связей с π -электронным взаимодействием, резко смещены в длинноволновую область ($3000\text{--}3150\text{ см}^{-1}$) и сильно размыты. В то время как β -группы $\text{O}—\text{H}\dots$ (2-оксиантрахинон, $\beta\text{-O}—\text{H}$ ализарина, $\beta\text{-O}—\text{H}$ пурпурина), участвующие в образовании межмолекулярных водородных связей $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}—\text{O}$ или $\text{O}—\text{H}\dots\text{O}—\text{H}\dots$, в кото-

Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения соединений. 1—индантрон (паста: 50 мг + 0,6 г масла), $d = 0,5$ мм; 2—смесь: индантрон + 1-метиламиноантрахинон в молярном отношении 1:2 (паста: 50 мг смеси + 1,2 г масла), $d = 0,25$ мм; 3—1-метиламиноантрахинон (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0,25$ мм; 4—антрахинон (паста: 50 мг + 0,6 г масла), $d = 0,5$ мм; 6—1,8-диоксиантрахинон (паста: 50 мг + 0,6 г масла), $d = 0,5$ мм; 7—1,4-диоксиантрахинон (паста: 50 мг + 0,6 г масла), $d = 0,5$ мм; 8—смесь: 2-оксиантрахинон + 1,5-диоксиантрахинон в молярном отношении 1:3 (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0,25$ мм; 9—смесь: 2-оксиантрахинон + 1,8-диоксиантрахинон в молярном отношении 1:3 (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0,25$ мм; 10—смесь: 2-оксиантрахинон + 1,4-диоксиантрахинон в молярном отношении 1:3 (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0,25$ мм; 11—антрахинон — пары; $t = 290^\circ$, $d = 180$ мм; 12—1,4-диоксиантрахинон — пары, $t = 260^\circ$, $d = 180$ мм; 13—1,5-диоксиантрахинон — пары, $t = 300^\circ$, $d = 180$ мм; 14—1,8-диоксиантрахинон — пары, $t = 300^\circ$, $d = 180$ мм; 15—1,3,4-триоксиантрахинон (пурпурин) — пары, $t = 320^\circ$, $d = 180$ мм; 16—1,2-диоксиантрахинон* (ализарин) — пары, $t = 290^\circ$, $d = 180$ мм. Масштаб на оси ординат для всех кривых одинаков. $\frac{I}{I_0} = \frac{I_{\text{веш}} + I_{\text{масло}}}{I_{\text{масло}}}$



рых π -электронное взаимодействие отсутствует, характеризуются в кристалле менее резко смещенными в длинноволновую сторону полосами ($3350\text{--}3435\text{ см}^{-1}$), в парообразном состоянии соответствующих веществ эти группы $\text{O}—\text{H}\dots$ характеризуются узкими полосами с высокими частотами валентных колебаний $3620\text{--}3625\text{ см}^{-1}$ (характерных для свободных групп $\text{O}—\text{H}$ в парах).

В спектрах соединений, находящихся в твердом состоянии, интенсивность полос α -групп $\text{O}—\text{H}$ приблизительно в 10—15 раз меньше интенсивности полос β -групп $\text{O}—\text{H}$ (рис. 1). В спектрах же паров соединений максимумы полос групп $\text{O}—\text{H}$ несколько сдвинуты в сторону больших частот по сравнению с кристаллическим состоянием. Разница в интенсивности полос групп $\alpha\text{-OH}$ и $\beta\text{-OH}$ в кристаллическом состоянии веществ значительно больше, чем в парообразном. Это, повидимому, объясняется тем, что при повышенных температурах происходит ослабление внутримолекулярной водородной связи и разрыв межмолекулярной H -связи. Вследствие этого полярность α -групп $\text{O}—\text{H}$ в парах увеличивается, а полярность групп $\beta\text{-OH}$ уменьшается. В то время как в кри-

сталлическом состоянии полярность α -групп $—O—H$ падает (из-за упрочнения внутримолекулярной водородной связи), полярность β -групп $—OH$ растёт вследствие их участия в образовании межмолекулярных водородных связей. β -связи $—OH...$ более полярны, чем α -связи $—OH...$ Поэтому, например, для ализарина существуют две константы диссоциации (7): $K_{\alpha-OH} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ и $K_{\beta-OH} = 6,6 \cdot 10^{-9}$.

В связи с этим отметим, что реакционная способность групп $\alpha-OH...$ в ряде химических и обменных реакций значительно ниже, чем β -групп $—OH$. При обыкновенных условиях в водно-диаксановом растворе $\beta-OH$ 2-оксиантрахинона быстро обменивает свой водород на дейтерий, в то время как $\alpha-OH$ 1-оксиантрахинона не обменивает его в течение нескольких дней. В спектрах паров полуширина полосы $\alpha-OH$ группы в 5—6 раз больше полуширины полос $\beta-OH$ группы. Соответствующие изменения наблюдаются также в области частот валентных колебаний групп $C=O$. Частота валентного колебания группы $C=O$ в антрахиноне, равная 1672 см^{-1} , снижается в α -оксипроизводных антрахинона до 1625 см^{-1} .

Опытные данные показывают, что максимум полос поглощения в электронном спектре и флуоресценции у α -оксипроизводных антрахинона сдвинуты в сторону длинных волн по сравнению с β -производными. α -Производные не испытывают тушения флуоресценции O_2 и NO , а β -производные испытывают сильное тушение (8). Все эти закономерности в электронных спектрах, по нашему мнению, в основном связаны с образованием у α -производных внутримолекулярной водородной связи с сильным π -электронным взаимодействием, влияющей на положение электронных уровней молекулы и реакционную способность $O—H$, NH , и $C=O$ групп.

В молекуле индантрона полоса валентного колебания групп $N—H...$, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей с π -электронным взаимодействием, также резко смещена в область длинных волн (3165 см^{-1}) и сильно размыта, в то время как полоса валентного колебания группы $N—H$ 1-метиламиноантрахинона, принимающей участие в образовании внутримолекулярной водородной связи, не смещена так резко в сторону длинных волн (3300 см^{-1}) и проявляется в виде узкой (резкой) полоски (рис. 1). Такое неодинаковое поведение групп $N—H$ объясняется их различным пространственным расположением по отношению к плоскости молекулы. Интенсивность полосы валентного колебания группы $N—H...$ индантрона в 10—12 раз меньше интенсивности полосы валентного колебания группы $N—H...$ 1-метиламиноантрахинона (рис. 1).

При нарушении плоскостного расположения групп внутримолекулярная водородная связь, включенная в сопряженную систему связей, лишь посредством дипольного и акцепторно-донорного взаимодействия влияет на распределение π -электронной плотности в молекуле.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
20 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947, стр. 86, 94.
² Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **27**, 554 (1953). ³ Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 596 (1953). ⁴ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 290.
⁵ E. Goduski et al., J. Chem. Phys., **19**, 1205 (1951). ⁶ W. Cochran, Acta Crystallogr., **6**, 260 (1953). ⁷ G. Huttig, Zs. phys. Chem., **87**, 129 (1914). ⁸ А. В. Карякин, ЖФХ, **23**, 1332 (1949).