

Оценка кооперативности водородных связей в тройных комплексах, образующихся в различных средах.

Абайдуллина Диляра Ильдаровна, Варфоломеев Михаил Алексеевич
студент, к.х.н.

Казанский государственный университет Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казань, Россия
E-mail: a.dilyara@inbox.ru

Кооперативность водородных связей (ВС) играет огромную роль в различных областях химии, физики и биологии. Суть явления кооперативности заключается в упрочнение или ослабление взаимодействия между двумя молекулами или фрагментами одной молекулы под влиянием взаимодействий с другими молекулами. Кооперативные взаимодействия приводят к значительному изменению кислотно-основных свойств молекул, к увеличению термодинамической стабильности многих систем (биологических, супрамолекулярных). Несмотря на большое число работ, посвященных явлению кооперативности, лишь малая часть из них дает информацию о количественных параметрах кооперативных взаимодействий. Анализ сдвигов частот валентных колебаний в ИК-спектрах является удобным методом изучения строения и свойств таких систем.

В работе исследованы кооперативные меж- и внутримолекулярные водородные связи в тройных комплексах, образующихся в различных средах.

В первую очередь, проведена оценка кооперативного влияния протонодонорных растворителей (хлороформ) на водородную связь в комплексах спиртов с основаниями [1]. Показано, что в тройных комплексах $C_1_3CH...O(R)H...B$ (B – основание) водородные связи в большинстве случаев упрочняются по сравнению с водородными связями в двойных комплексах $ROH...B$. Однако, иногда под действием протонодонорного растворителя происходит ослабление водородных связей (антикооперативные взаимодействия). Полученные значения коэффициентов кооперативности в комплексах $C_1_3CH...O(R)H...B$ были сопоставлены со структурой и свойствами взаимодействующих молекул. В результате оказалось, что величина кооперативного эффекта, в основном, определяется протоноакцепторными способностями молекул спирта и основания.

В работе проведена оценка кооперативного влияния протоноакцепторных растворителей (B) на прочность меж- [2] и внутримолекулярных водородных связей в спиртах. Предложена схема расчета коэффициентов кооперативности водородных связей в этих системах. Полученные результаты показывают, что обе водородные связи в тройных комплексах $(ROH)_2...B$ упрочняются, но по-разному с точки зрения протоноакцепторности растворителя. Аналогичные выводы получены и для внутримолекулярных водородных связей.

В работе изучено образование тройных кооперативных комплексов $(ROH)_2...B$ в инертных средах. Обнаружено, что растворитель существенно влияет на положение полос поглощения молекул, образующих кооперативные комплексы. Однако при помощи метода анализа влияния среды показано, что величина коэффициентов кооперативности водородных связей не зависит от того, какой инертный растворитель используется. Сопоставление коэффициентов кооперативности водородных связей в газовой фазе и растворе для комплексов $(ROH)_2...B$ показало практически полное их совпадение.

Литература

1. Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Abaidullina D.I. (2007) Cooperative hydrogen bonding in solution influence of molecule structure // *Vibrational Spectroscopy*, № 43, p. 380-386.
2. Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B., Klimovitskii A.E. (2006) // *Spectrochimica Acta, Part A* 64, p. 405-411.