

# Теоретические основы органической ХИМИИ

## Водородная и донорно-акцепторная связи

### Лекция 15 (электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

# Водородная связь

Водородная связь играет важную роль во многих химических, физических и биохимических процессах

Молекулы жизни

Молекулы в кристаллах

Перенос протона

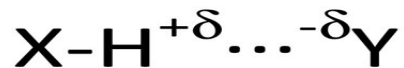
Ферментативный катализ

## Л. Полинг:

При определенных условиях атом водорода может быть связан сильной связью с двумя соседними атомами, а не с одним.

Первую научную трактовку водородной связи дали в 1920 году В. Латимер и В. Родебуш, работавшие в лаборатории Г. Льюиса, основоположника учения о ковалентной связи, автора теории кислот и оснований и плодотворной в органической химии концепции обобщенной электронной пары.

Образование водородной связи наступает при взаимодействии протонодонора (кислоты Бренстеда, электроноакцептора) с протоноакцептором (основанием, электронодонором).



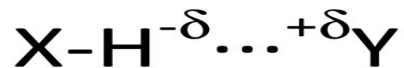
**Lewis acid      Lewis base**

**Brønsted acid      Brønsted base**



**Lewis acid      Lewis base**

**Hydride Bond**



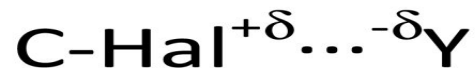
**Lewis base      Lewis acid**

**Agostic bond**



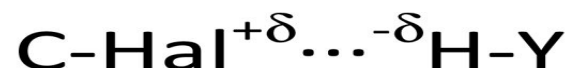
**Lewis base      Lewis acid**

**Halogen Bond**

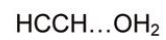
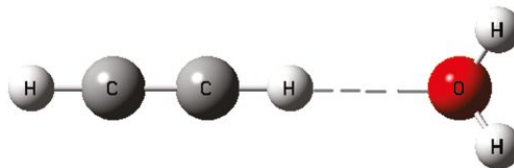
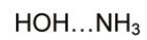
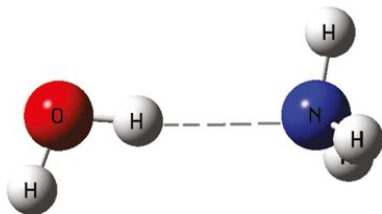
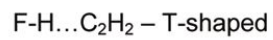
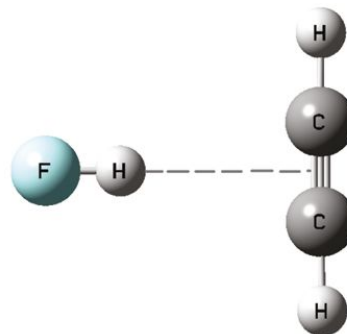
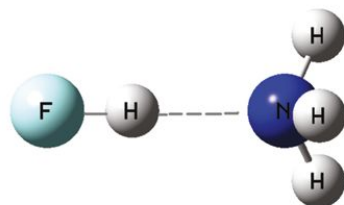
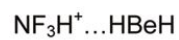
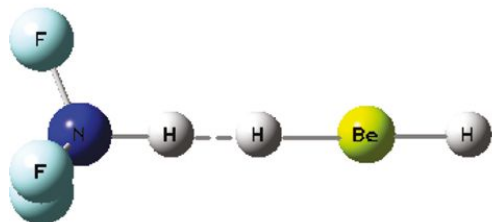
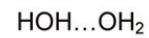
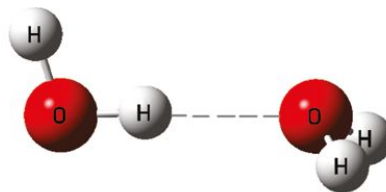
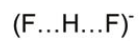
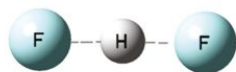


**Lewis acid      Lewis base**

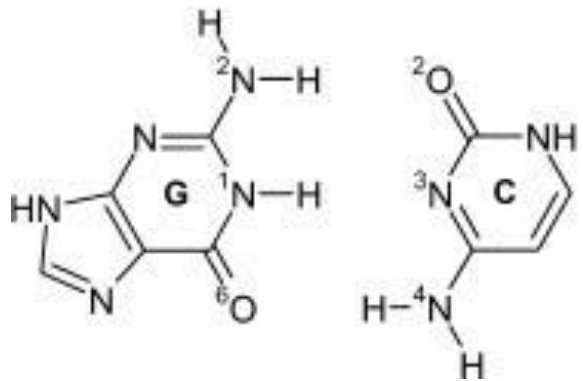
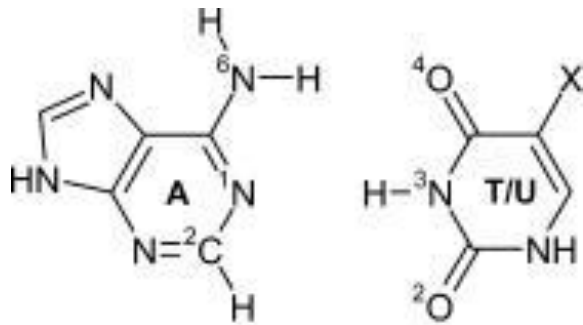
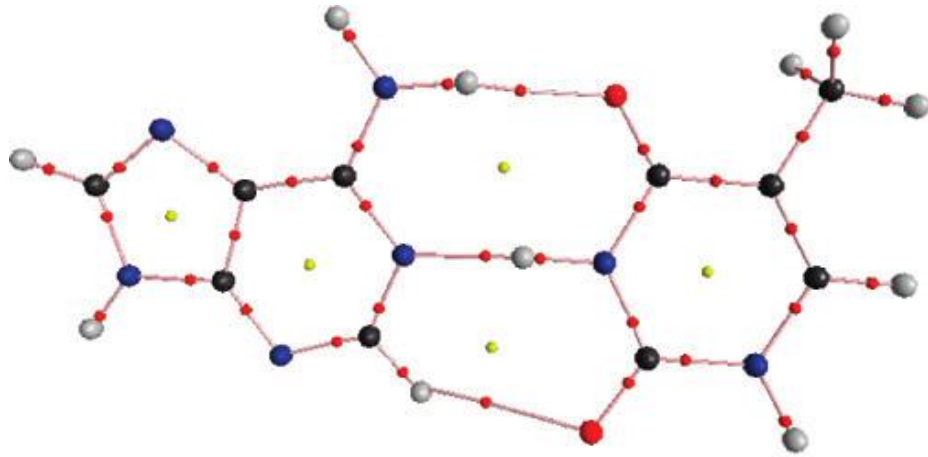
**Halogen-hydride bond**



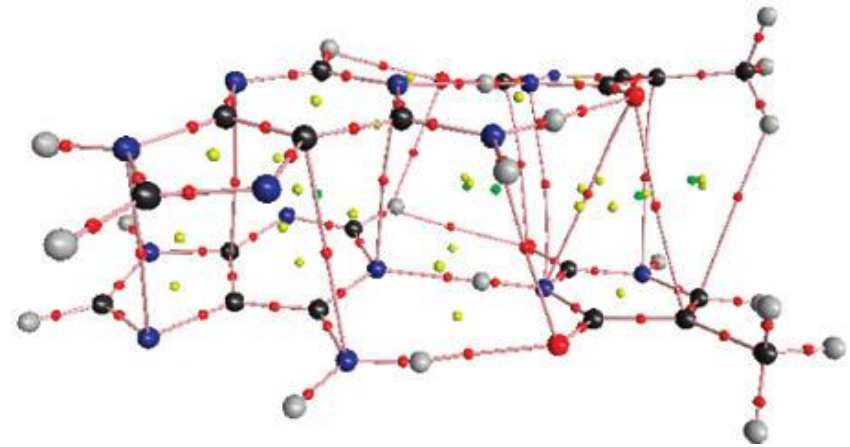
**Lewis acid      Lewis base**

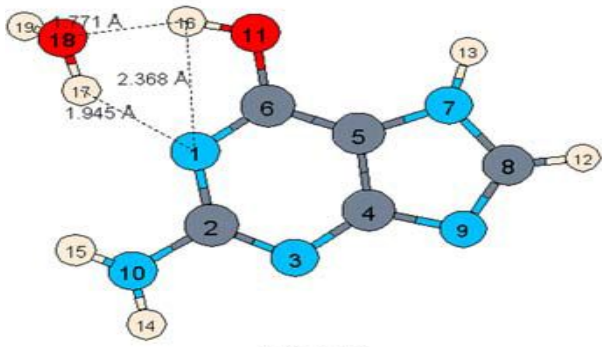


## H – bond AT

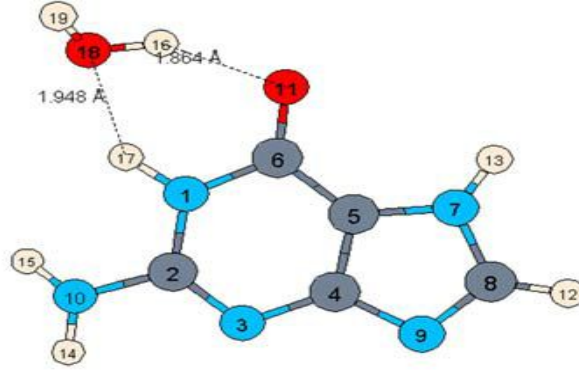


## $\pi$ -stacked AT

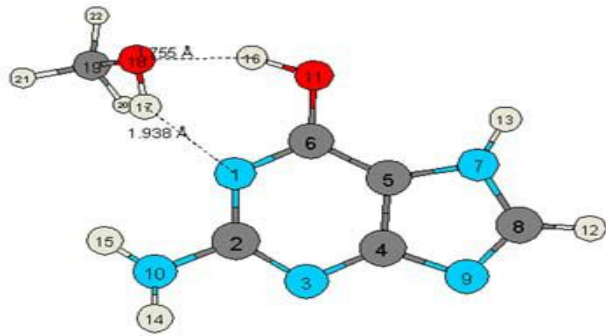




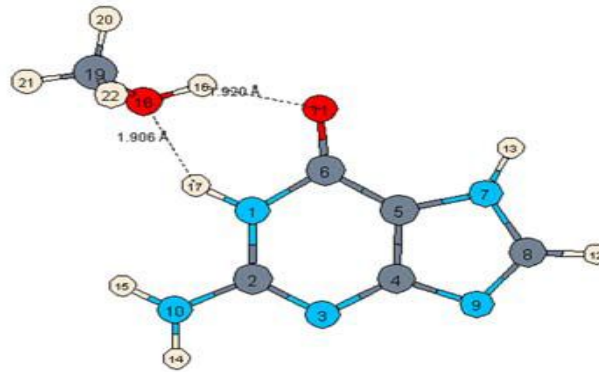
**A(H<sub>2</sub>O)**



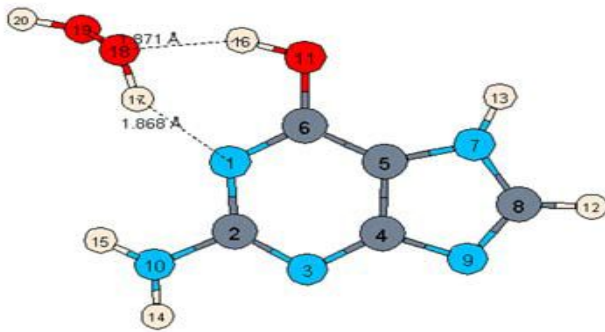
**B(H<sub>2</sub>O)**



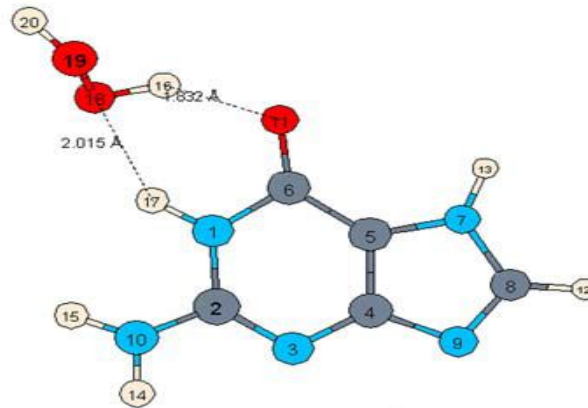
**A(MeOH)**



**B(MeOH)**



**A(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**



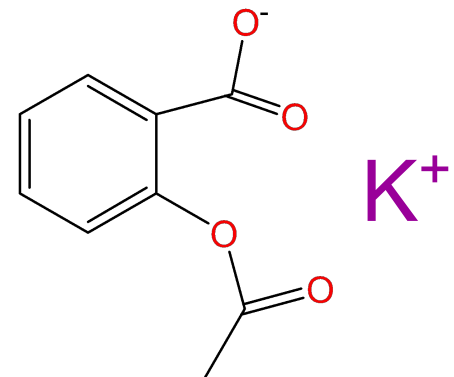
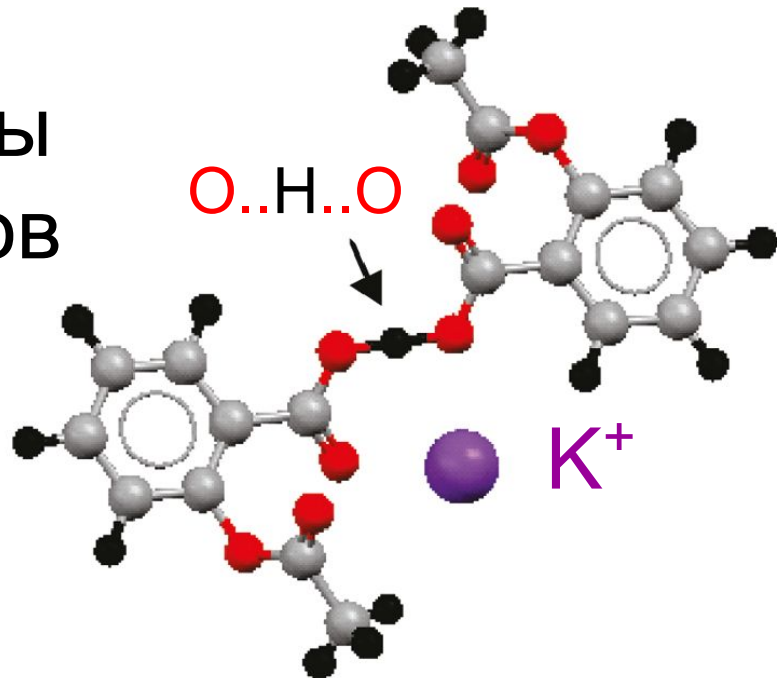
**B(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Гуанин-Н<sub>2</sub>O,  
MeOH, Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

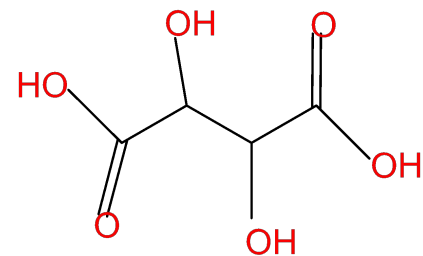
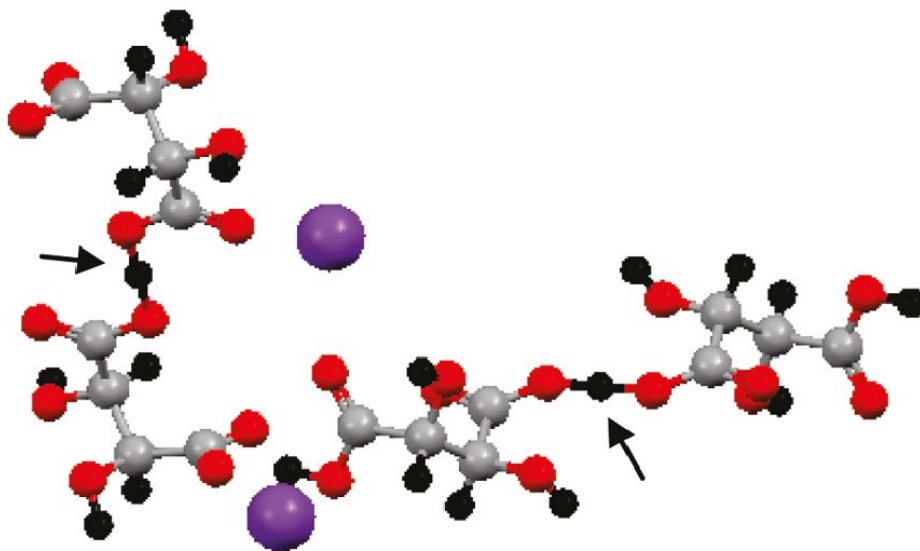
B3LYP/  
6-31+G(d)

# Фрагменты кристаллов

O...H...O



1



2



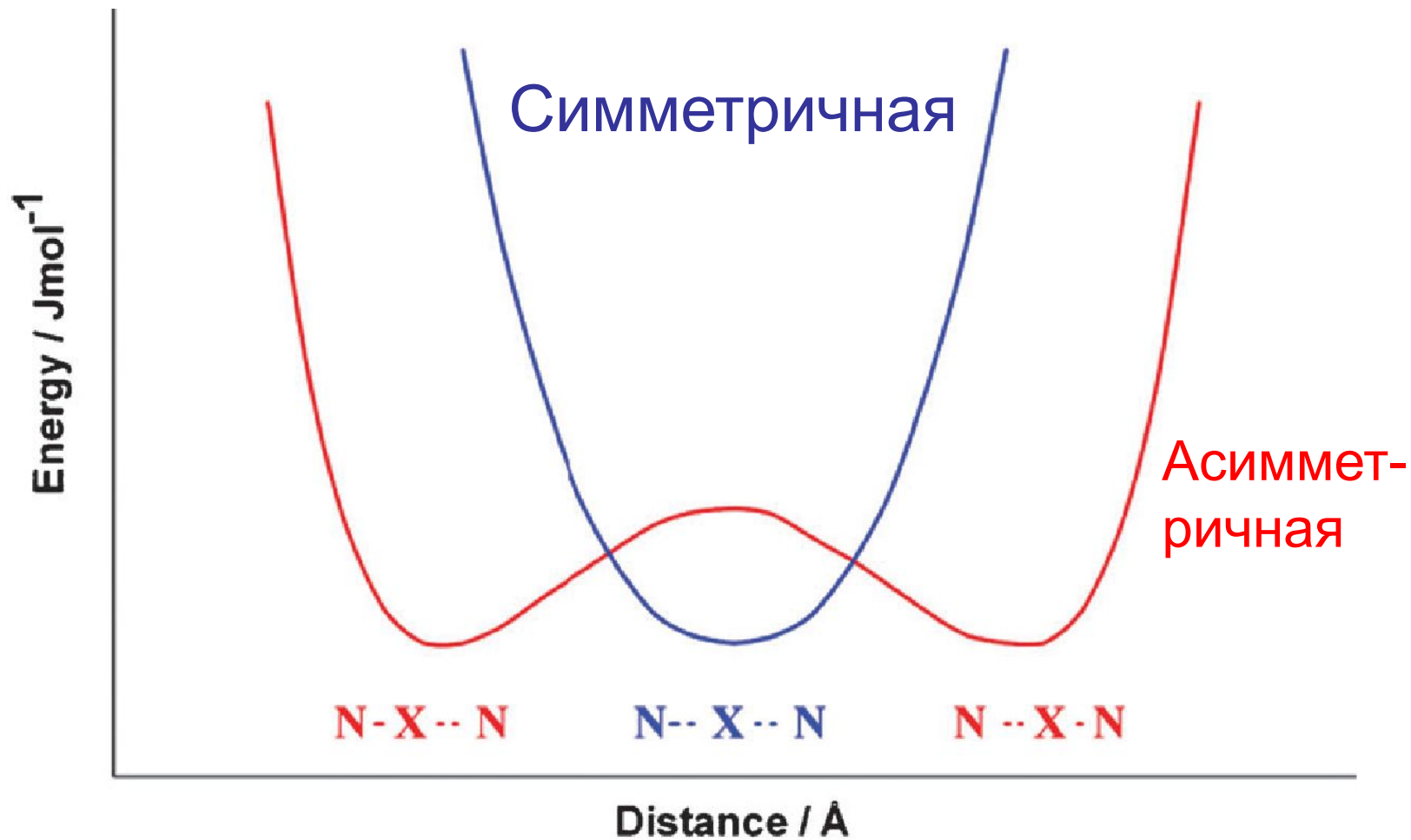
# Типы водородных связей

Внутримолекулярная

Межмолекулярная

**Внутримолекулярную** водородную связь отличают от межмолекулярной связи по признакам **ассоциации**.

**Межмолекулярная** Н-связь «исчезает» при низкой концентрации вещества в нейтральном растворителе, тогда как **внутримолекулярная** Н-связь в этих условиях сохраняется.



ЯМР, метод изотопного возмущения

# Симметричные Н-связи



CCSD(T)/6-311(3df,3pd)//  
CCSD/6-311(3df,3pd)



Нейтронная  
дифракция (кристалл)

Атом водорода посередине или близко  
к центру связи

# Природа водородной связи

Morokuma and Kitaura (одноэлектронное приближение Hartree-Fock)

$$E = E_{EX} + E_{POL} + E_{CT} +$$

$E_{EX}$  - обменная энергия (отталкивание  $\bar{e}$  !)

$E_{POL}$  - поляризационная энергия

$E_{CT}$  - энергия переноса заряда

$E_{ES}$  - энергия электростатического взаимодействия

Притяжение

При малых расстояниях **POL**, **ES** и **CT** важны,

при больших **ES** важно (Morokuma, K; Kitaura, K.

In Molecular Interactions; Ratajczak, New York, 1980; Vol. 1, p 21-66)

Две молекулы описываются гамильтонианами  $H_A$  и  $H_B$  а межмолекулярное взаимодействие слабое;

$V$  – оператор межмолекулярного взаимодействия

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

Где:  $H_0 = H_A + H_B$  (2)

$$V = - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_b}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (3)$$

электрон-ядро

электрон-электрон

ядро-ядро

$i$  и  $j$  – электроны,  $A, B$  - ядра

Энергия прямого электростатического взаимодействия невозмущенных молекул:

$$E_o = \langle \Psi_{An} \Psi_{Bm} | V | \Psi_{An} \Psi_{Bm} \rangle \quad (4)$$

Энергия взаимной поляризации молекул:

$$E_{pol} = - \sum \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_m^B | V | \Psi_o^A \Psi_o^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_o^A) + (E_m^B - E_o^B)} = E_{ind} + E_{disp} \quad (5)$$

Индукционная энергия  $E_{ind}$  отвечает взаимодействию невозмущенной молекулы А с поляризованной ею молекулой В и наоборот. Энергия  $E_{ind}$  отрицательна и для нейтральных молекул мала.

Дисперсионная энергия  $E_{\text{disp}}$  отвечает взаимодействию двух взаимно поляризованных электронных распределений. Она определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности и требует для расчета учета электронной корреляции.

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{m, n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_m^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} \quad (6)$$

Понятие «перенос заряда» следует понимать в том же смысле, что и понятие «валентная структура», в методе валентных связей: речь идет о включении в волновую функцию вклада состояний, отвечающих ионизированным молекулам комплекса.

Перенос заряда зависит от разности энергией комплекса и энергией мономеров, описываемых антисимметризованным произведением волновых функций каждого из них.



# Энергия межмолекулярной водородной связи

$$\Delta E = E(R_1-A-H\dots B-R_2) - E(R_1-A-H) - E(B-R_2)$$

Комплекс

$\Delta E$  (ккал/моль)

$R_{H\dots B}$  (Å)

MP2/6-311++G(d,p)

HOH...OH<sub>2</sub>

-4.5

1.95

HOH...NH<sub>3</sub>

-5.9

1.97

FH...OH<sub>2</sub>

-7.7

1.73

[F...H...F]<sup>-</sup>

-61.0

1.14

HCH...OH<sub>2</sub>

-2.5

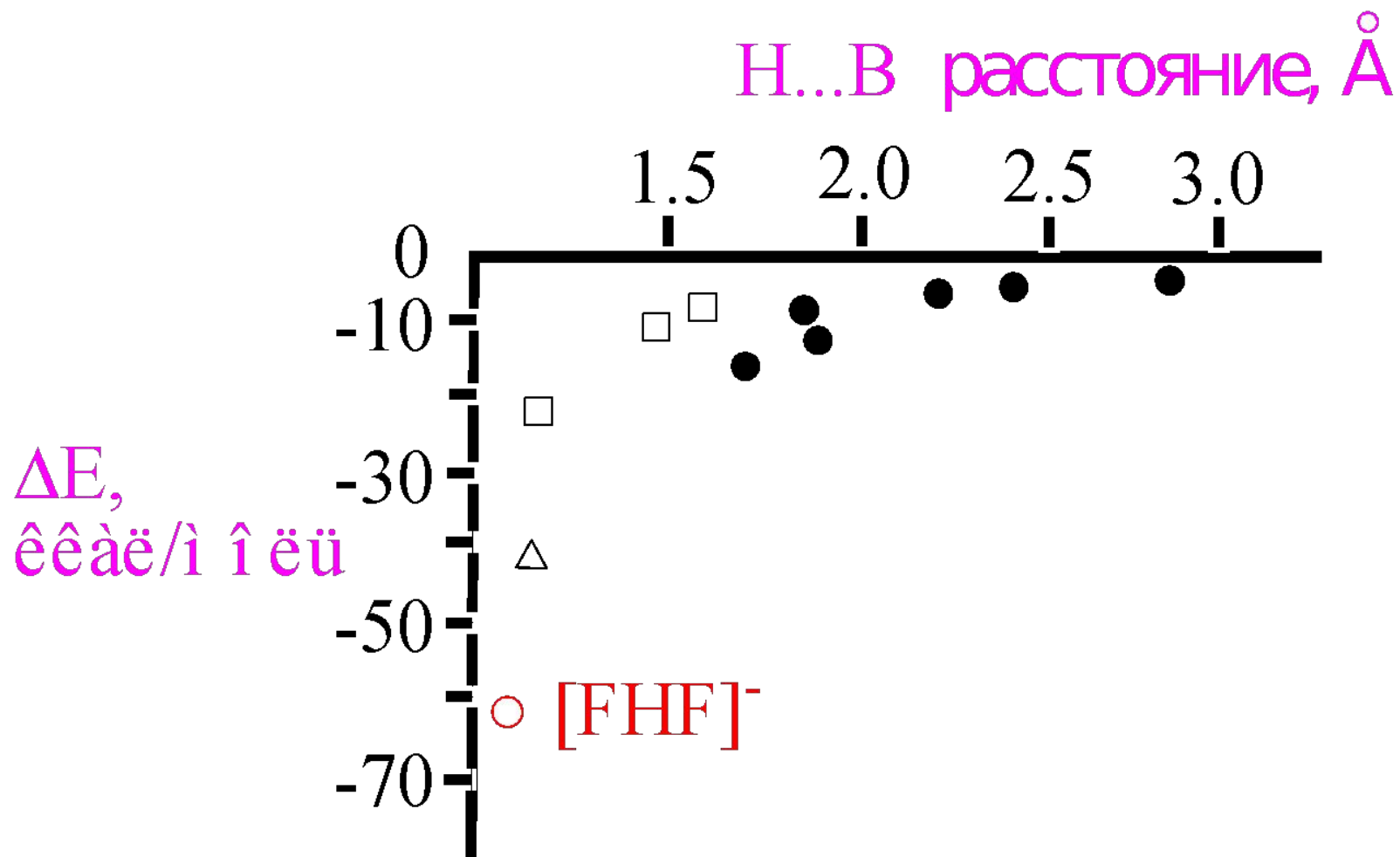
2.44

F-H...H-Li

-13.4

1.40

# Зависимость энергии от расстояния



$$r_n - r_s = \Delta r_{ns} - c \log n$$

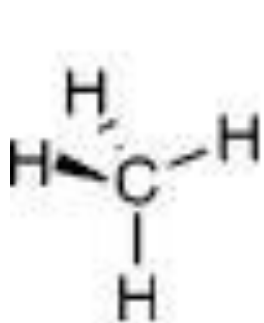
$r_n - r_s$  - расстояние между атомами  $r$  и  $s$   
 $n$  - порядок связи

# Dimers of Formamide

Decomposition of Interaction Energy for Dimers of Formamide and Its Tautomeric Form as Well as Their Fluoro Derivatives

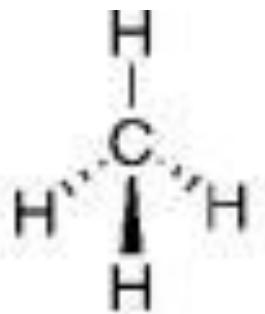
Complex	$E_{\text{H-L}}$	$E_{\text{ES}}$	$E_{\text{EX}}$	$E_{\text{DEL}}$	$\Delta E_{\text{HF}}$	$E_{\text{CORR}}$	$\Delta E$
N-H ...O	-3.6	-23.3	19.7	-8.5	-12.1	0.0	-12.1
N(F)-H...O	-2.5	-22.6	20.1	-9.0	-11.5	0.1	-11.3
N-H...O(C-F)	-4.9	-20.0	15.1	-6.5	-11.4	0.1	-11.3
O-H...N	8.8	-45.4	54.2	-26.6	-17.8	-2.7	-20.5
O-H...N(F)	3.6	-32.0	35.6	-17.4	-13.8	-1.9	-15.7

# Слабые водородные связи CH... ArH



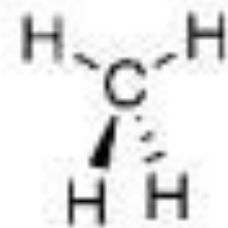
**a**

$E_{\text{эл.-стат.}}$



**b**

$E_{\text{обм. (оттал.)}}$



**c**

$E_{\text{корр.}}$

$E_{\text{полн}}$

ккал/моль **-0.25**

**1.10**

**-2.30**

**-1.45**

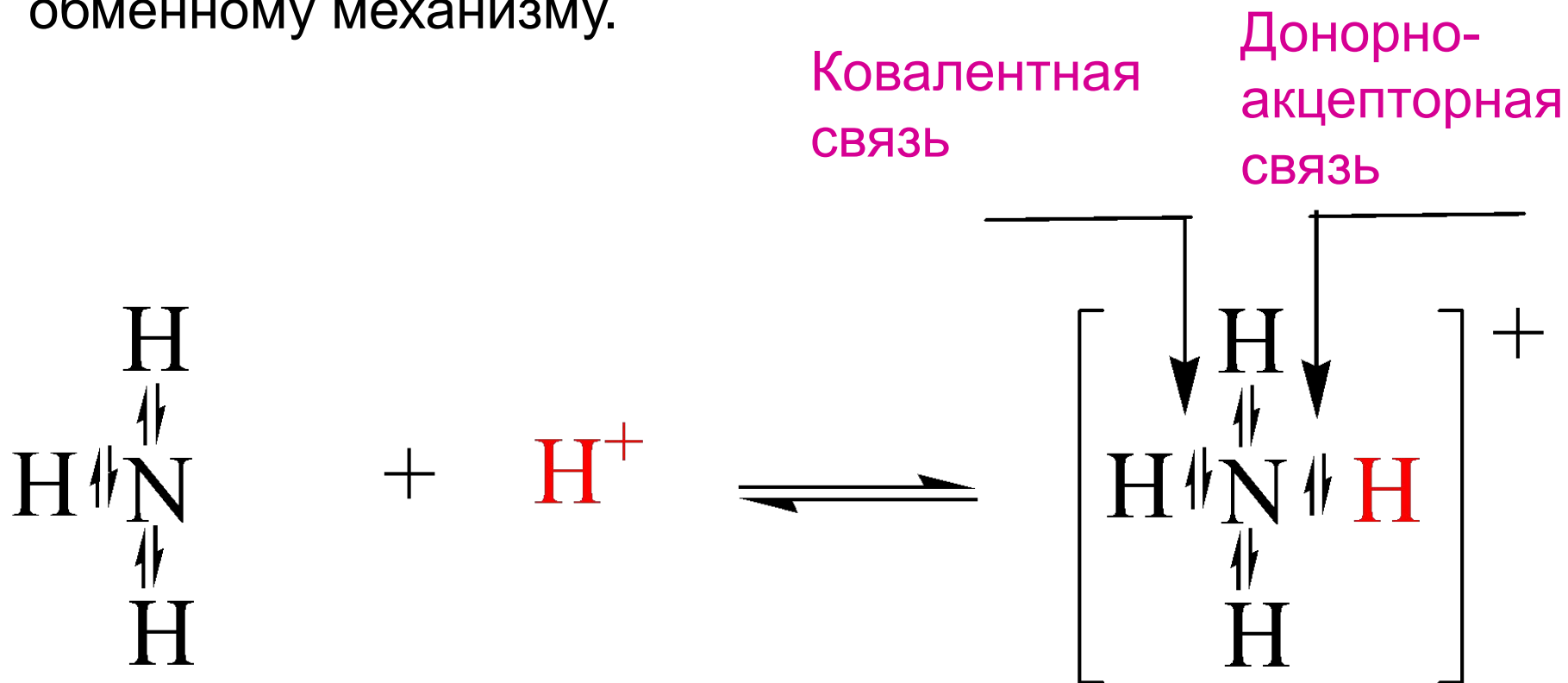
Ab initio, MP2, Sakaki, 1993г.  
*Chem. Rev.* **2010**, 110, 6049

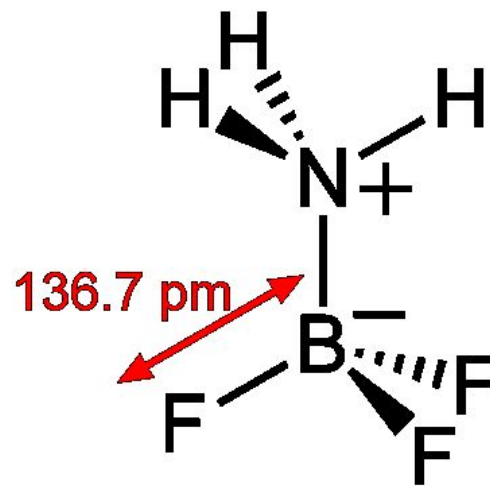
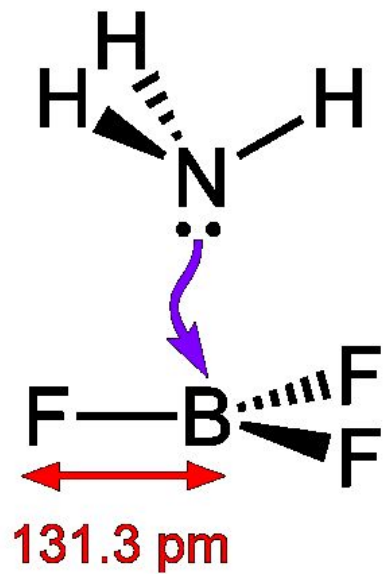
# Донорно-акцепторная связь

**Донорно-акцепторная связь** (координационная связь) — химическая связь между двумя атомами или группой атомов, осуществляемая за счет неподеленной пары электронов одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора).

Термины «донорно-акцепторная связь» или «координационная связь» **не всегда корректны**, поскольку часто **это не есть вид химической связи**, а лишь теоретическая модель, описывающая особенность её образования.

Свойства **ковалентной** химической связи, образованной по донорно-акцепторному механизму, ничем не отличаются от свойств связей, образованных по обменному механизму.







Согласно теории Малликена, основное (N) и возбужденное (E) состояния молекулярных комплексов состава DA описываются волновыми ф-циями  $\Psi_N$  и  $\Psi_E$ :

$$\Psi_N = a\Psi_0(D,A) + b\Psi_1(D^+-A^-) \text{ основное}$$

$$\Psi_E = a^*\Psi_0(D,A) - b^*\Psi_1(D^+-A^-) \text{ возбужденное}$$

Ф-ция  $\Psi_0$  описывает гипотетич. состояние системы "без связи", когда расстояние между молекулами D и A равно длине донорно-акцепторной связи, а взаимодей. между ними только электростатическое.

Ф-ция  $\Psi_1$  описывает состояние, в котором один из электронов с МО донора  $\Psi_D$  перенесен без изменения спина на МО акцептора  $\Psi_A$ , в результате чего образуется ковалентная связь.

Суперпозиция гипотетич. состояний, отвечающих  $\Psi_1$  и  $\Psi_0$ , соответствует реальному состоянию молекулярного комплекса.

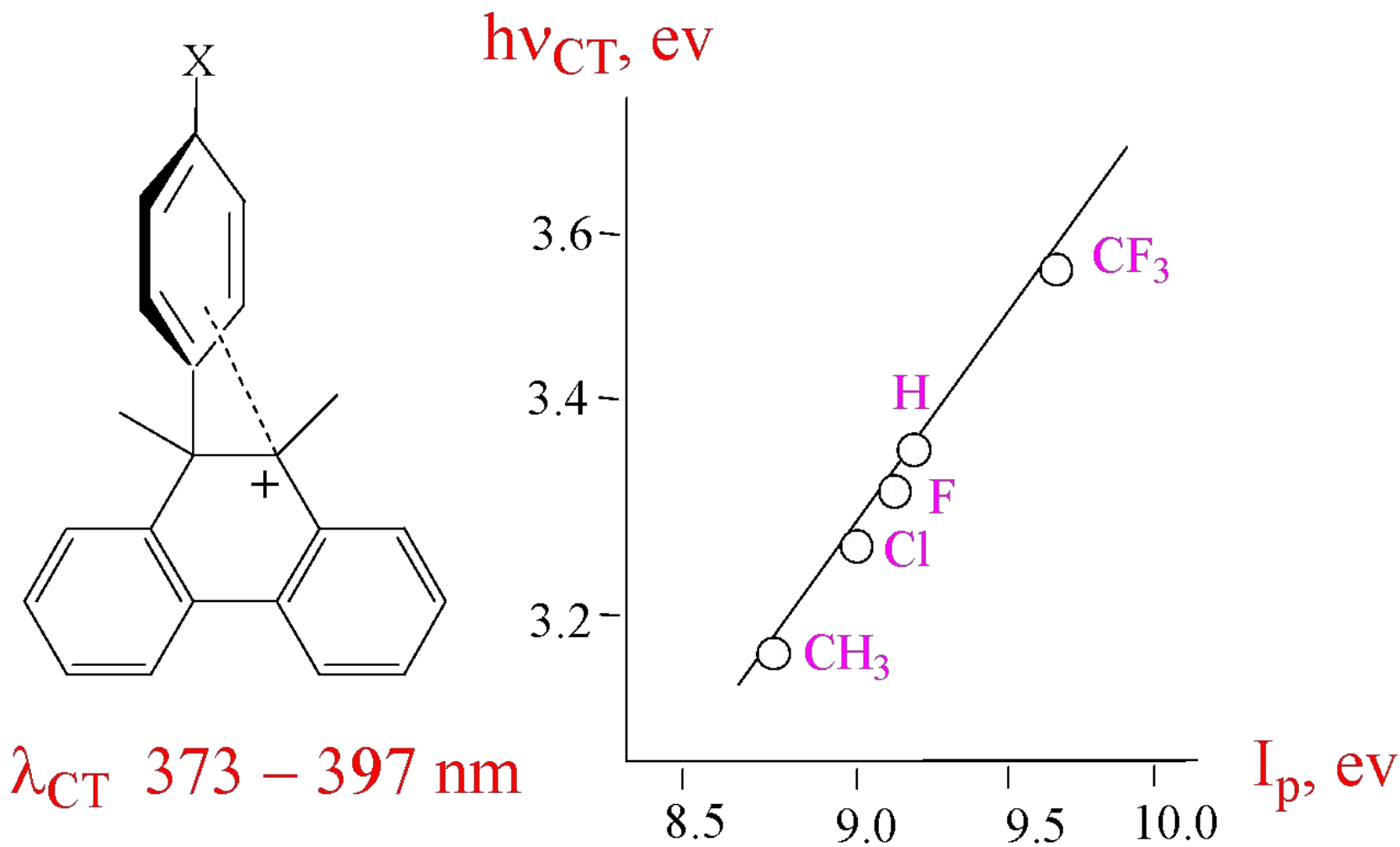
Для ряда **молекулярных комплексов** характерно появление в электронных спектрах новой полосы поглощения, отсутствовавшей в спектрах индивидуальных Д и А, называемой **полосой переноса заряда**.

$$h\nu = I_D - E_A + C$$

**$I_D$**  – потенциал ионизации донора

**$E_A$** - сродство к электрону акцептора

**$C$**  - константа



**n-Доноры:**  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$  и др.

**$\pi$ -Доноры:**  $\text{ArH}$

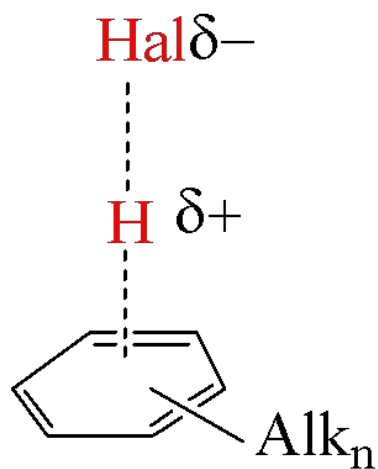
**$\sigma$ -Доноры:**  $\text{H-CX}_3$  (пара электронов от  $\sigma$ -связи)

**p-Акцепторы:** кислоты Льюиса (p-вакантная АО), карбокатионы

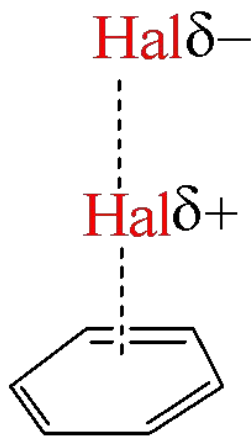
**$\pi$ -Акцепторы:** хиноны и др.

**$\sigma$ -Акцепторы:**  $\sigma$ -разрыхляющая МО

# π-Комплексы

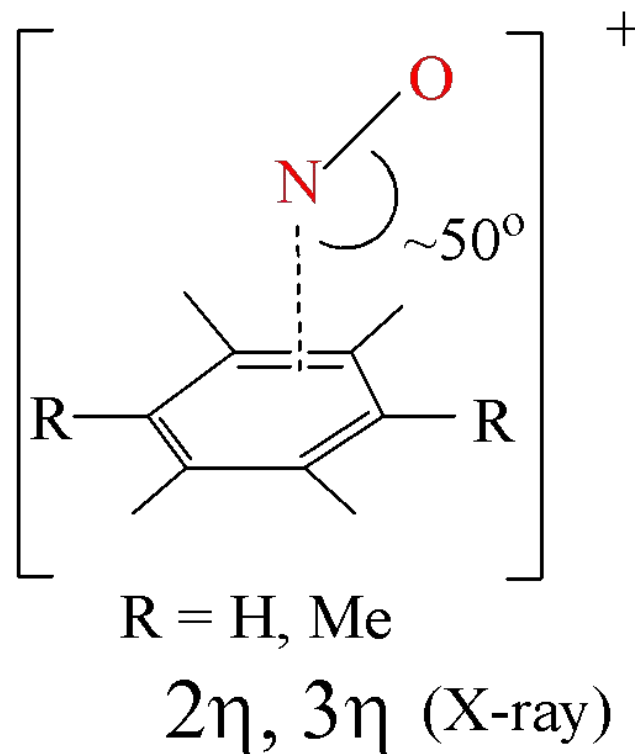


Hal = Cl, Br  
-78°, гептан,  
Г. Браун, 1952 г.



Hal = Cl, Br  
X-ray  
C<sub>6</sub>

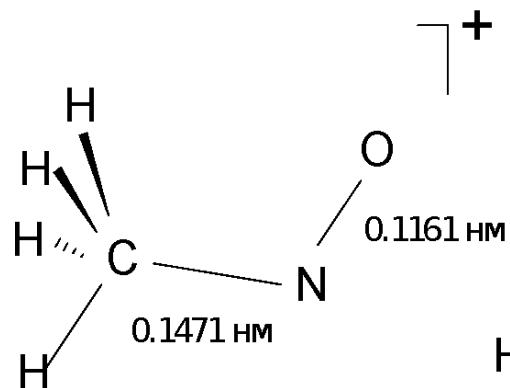
O. Hassel, Acta. Chem.  
Scand., 1958, 1146



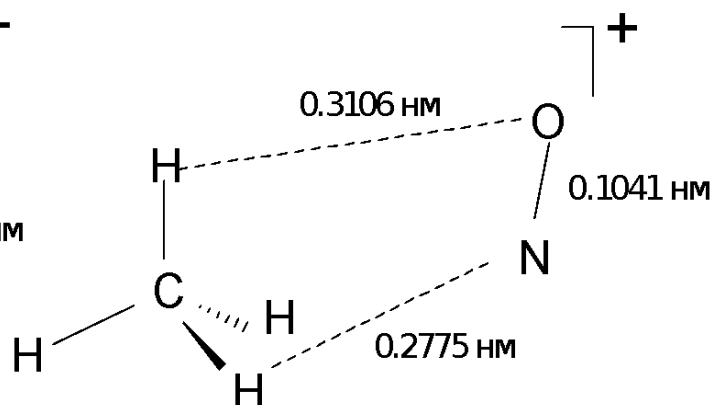
S. Brownstein et al. Can. J. Chem., 1986  
Г.И. Бородин и др. ДАН, 1986

# NO<sup>+</sup> с алканами

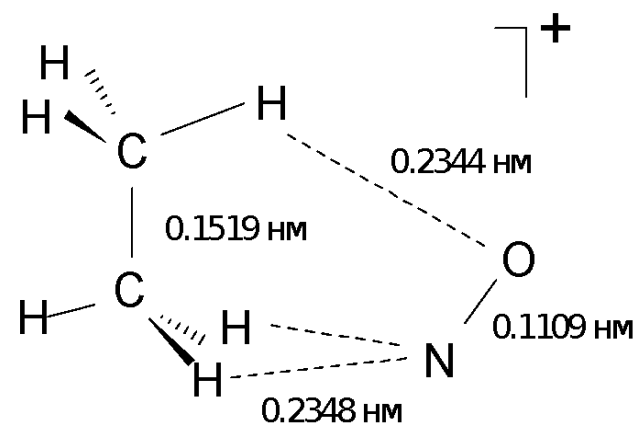
Ab initio



A



B



C

$\Delta E$  0

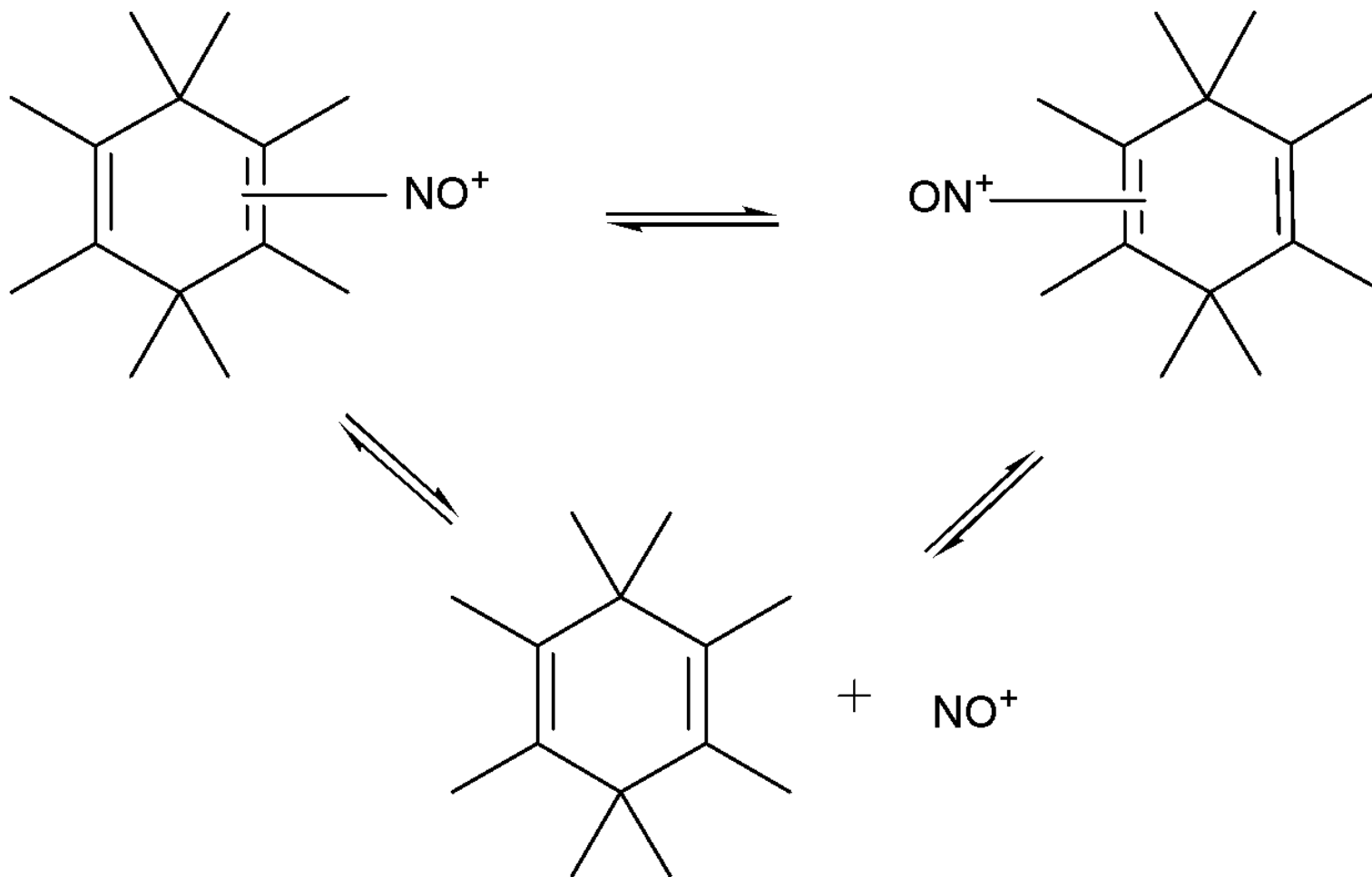
-4

14

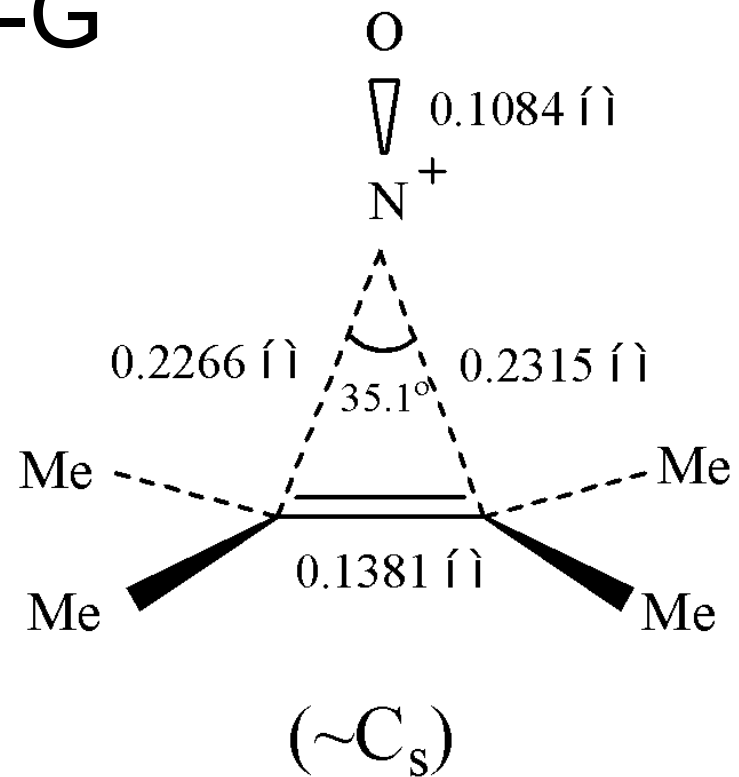
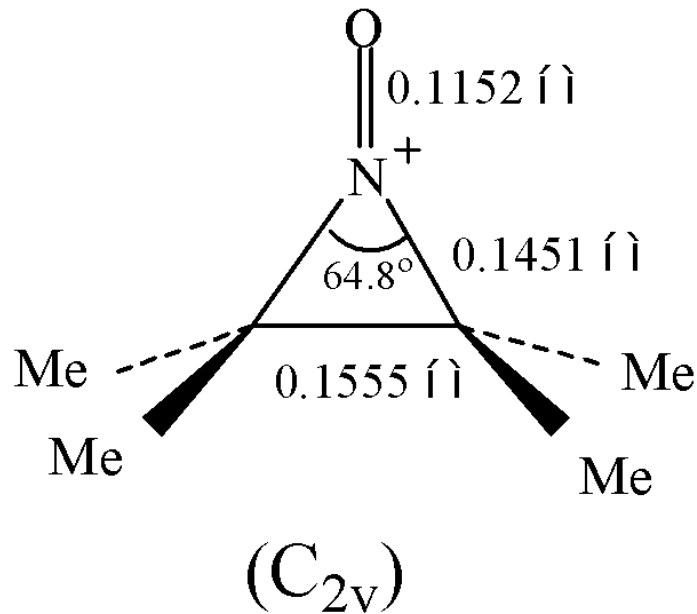
ккал/моль

НЕВЫГОДЕН

# NO<sup>+</sup> с олефинами



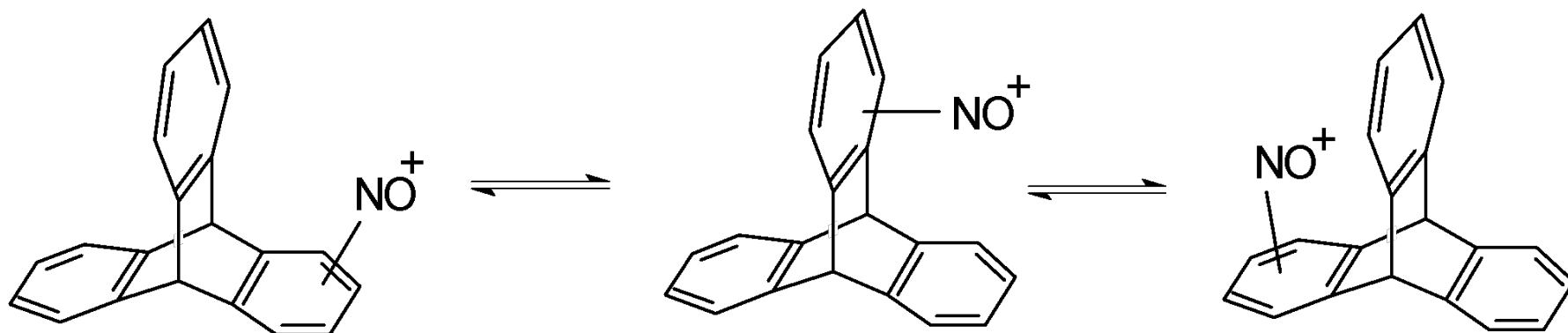
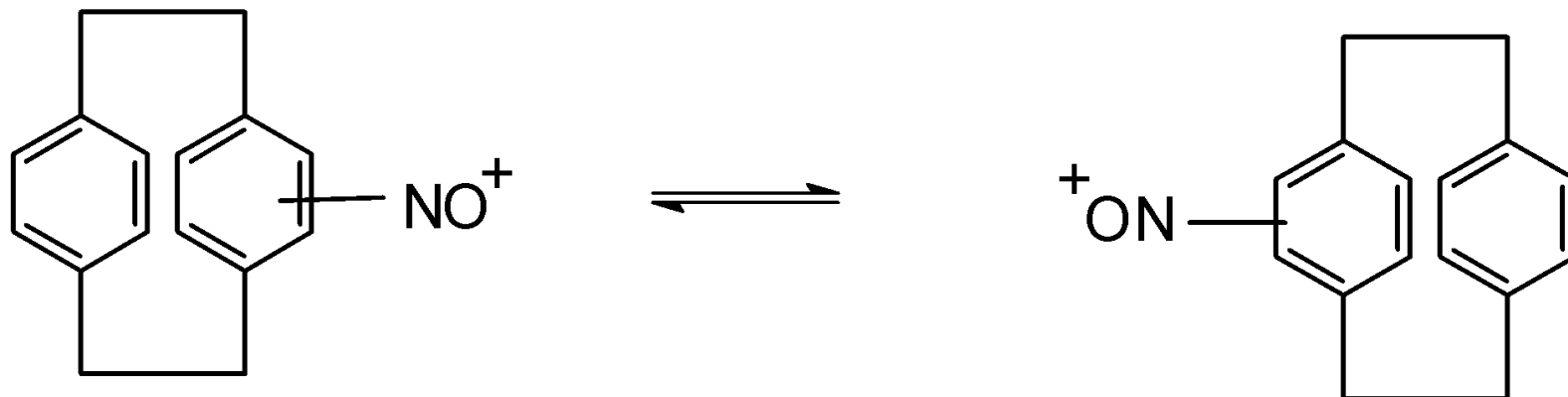
# Комплексы двух типов ab initio HF/6-31-G\*



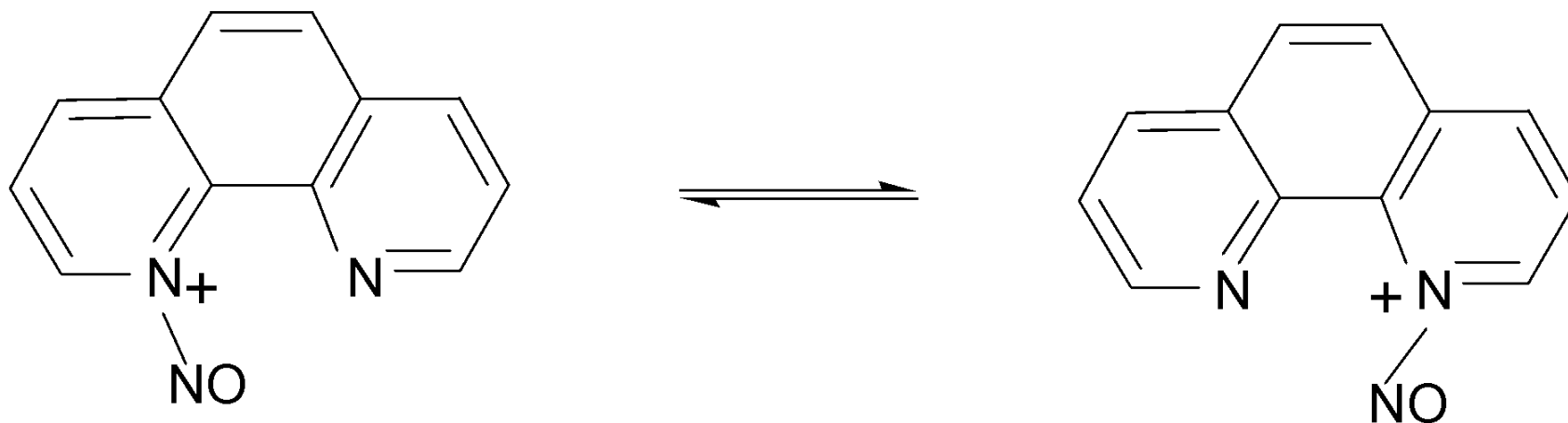
более устойчив;  
IGLO расчет хим.  
сдвигов



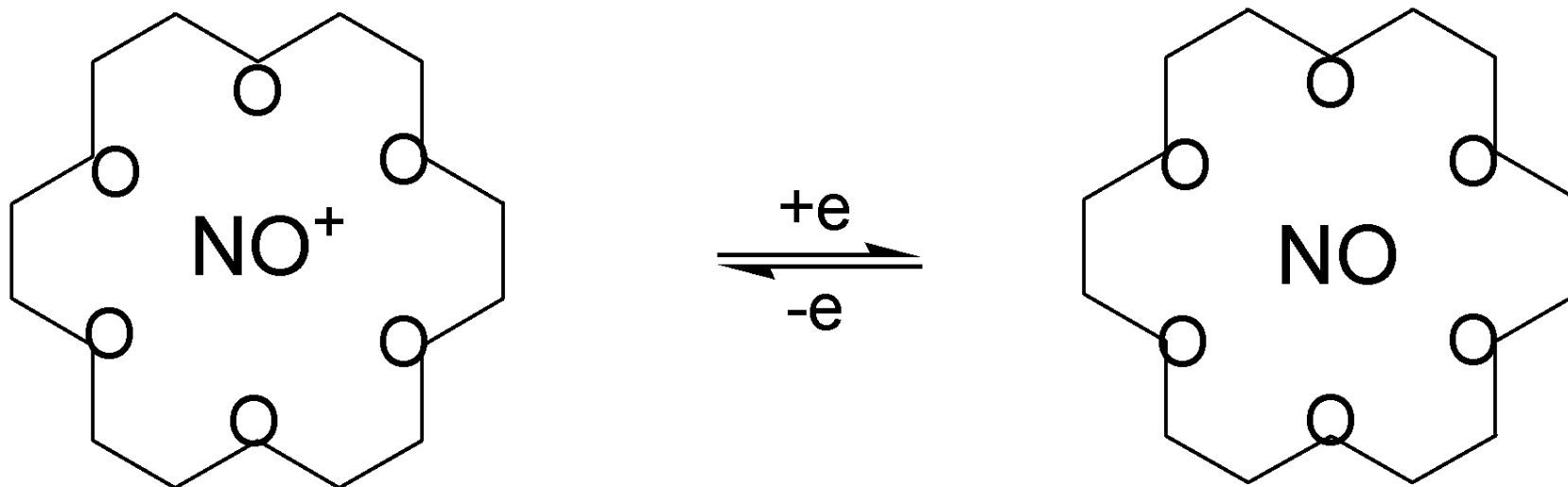
# Динамические комплексы



# Азотсодержащие комплексы



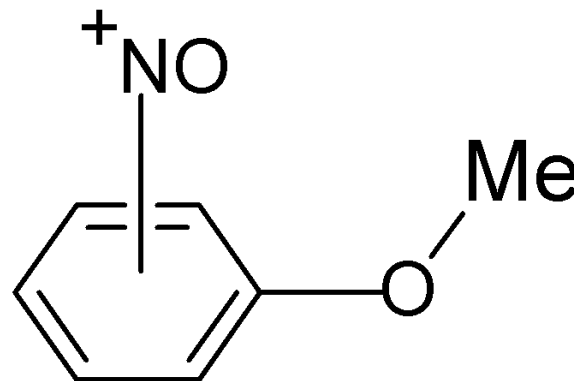
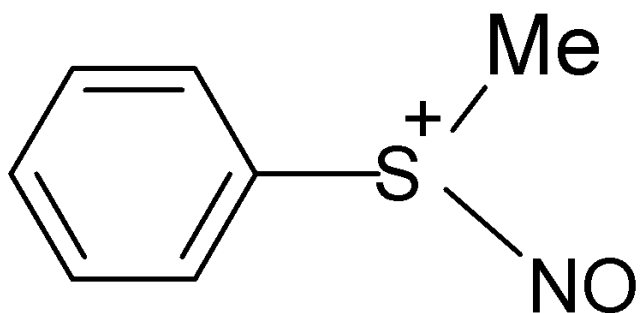
# Комплексы с элементами 6-ой группы



$$E_{\text{восст}} \sim 0.9 \text{ eV} \quad (\text{MeCN})$$

K.Y. Lee et al., Inorg. Chem. 4196 (1990)

# Соответствие концепции ЖМКО

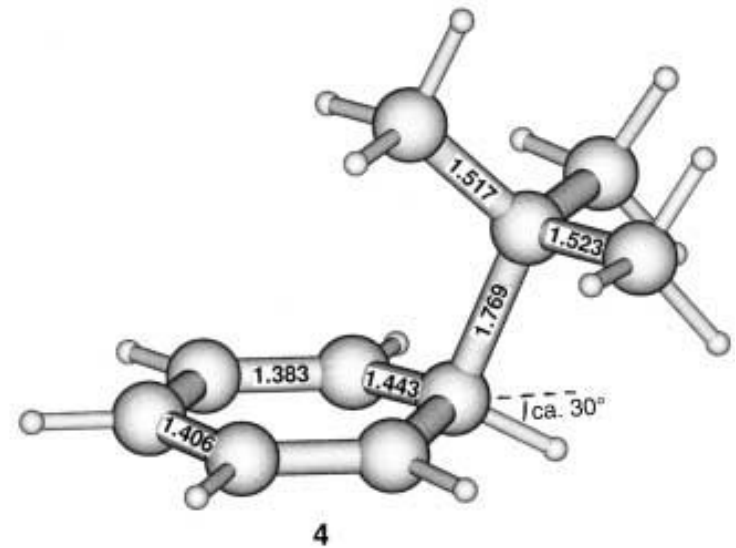
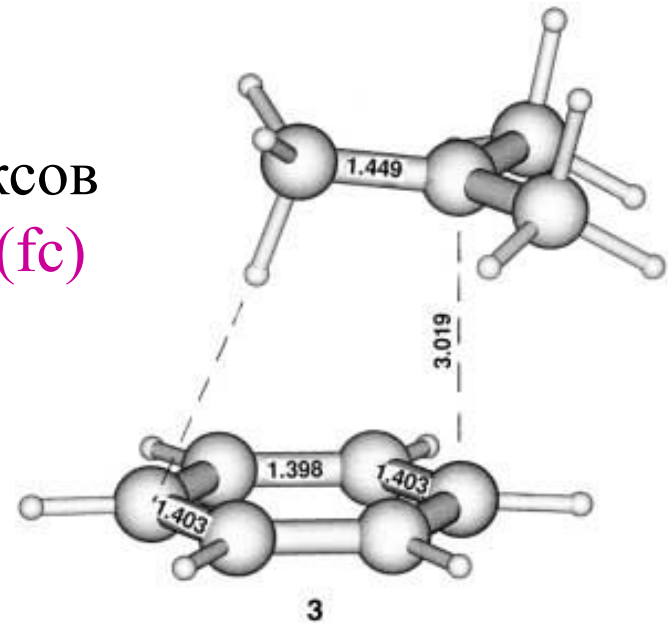
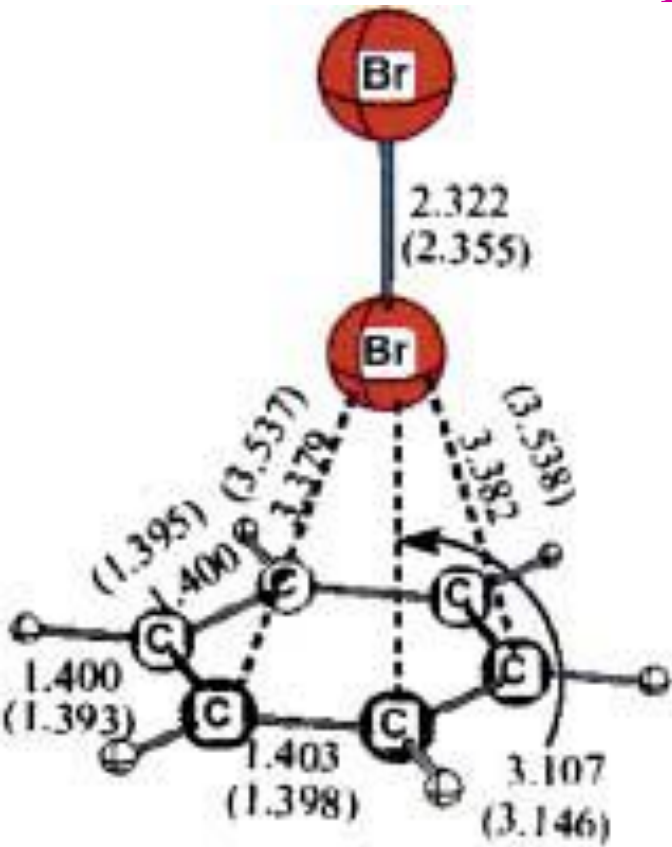


**NO<sup>+</sup> - мягкая кислота**

$H^+$ ,  $Me^+$ ,  $i-Pr^+$

НЕТ  $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ

MP2/6-31+G\*\* (fc)



$$E_{\text{ДА}} = E_{\text{эл-стат}} + E_{\text{поляр.}} + E_{\text{обм}} + E_{\text{пз}} + E_{\text{в.п}}$$

$E_{\text{эл-стат}}$  - энергия электростатического взаимодействия

$E_{\text{поляр}}$  - поляризационная энергия,

$E_{\text{обм}}$  - энергия обменного взаимодей.,

$E_{\text{пз}}$  - энергия, связанная с переносом заряда,

$E_{\text{в.п}}$  - энергия высших порядков, определяемая как разность между  $E_{\text{ДА}}$  и первых четырех членов разложения (*ab initio*)

**К. Морокума** классифицировал молекулярные комплексы по энергии связи:

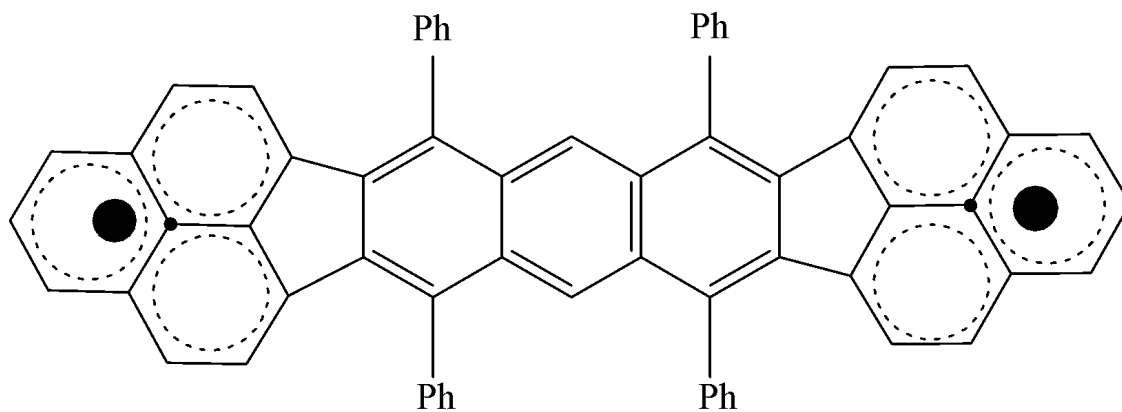
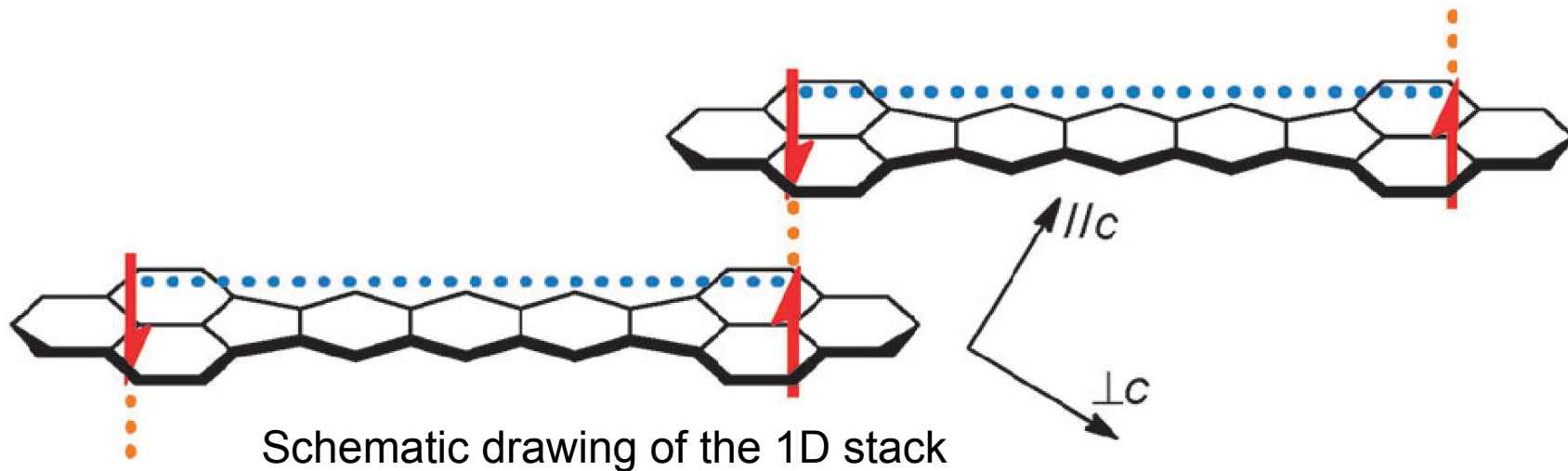
**сильные** (сотни кДж/моль),

**средние** (десятки кДж/моль),

**слабые** (единицы кДж/моль)

По природе связи:

электростатические, поляризационные, с переносом заряда



Синглет-бирадикальный характер обуславливает стэкинг молекул, что проявляется в ЭСП (нет ЭПР сигнала)