

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

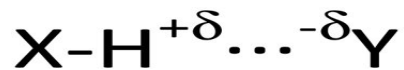
Ферментативный катализ

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).



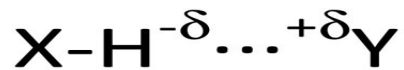
Lewis acid Lewis base

Brønsted acid Brønsted base



Lewis acid Lewis base

Hydride Bond



Lewis base Lewis acid

Agostic bond



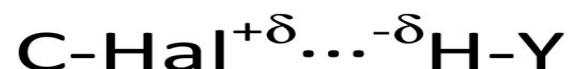
Lewis base Lewis acid

Halogen Bond

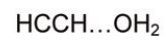
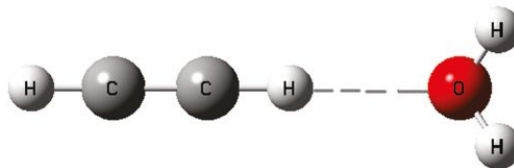
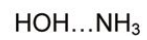
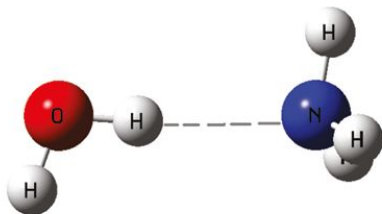
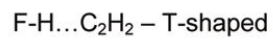
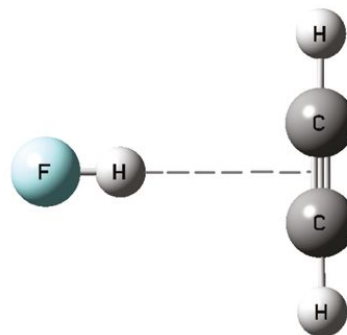
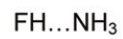
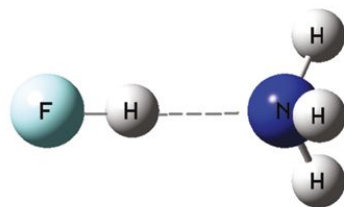
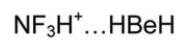
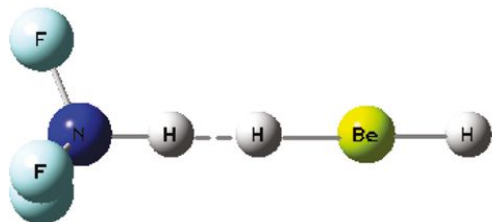
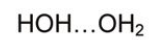
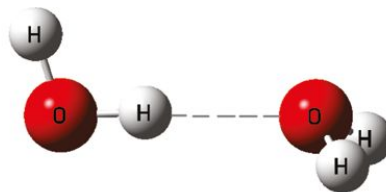
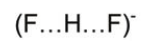
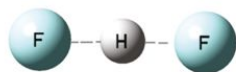


Lewis acid Lewis base

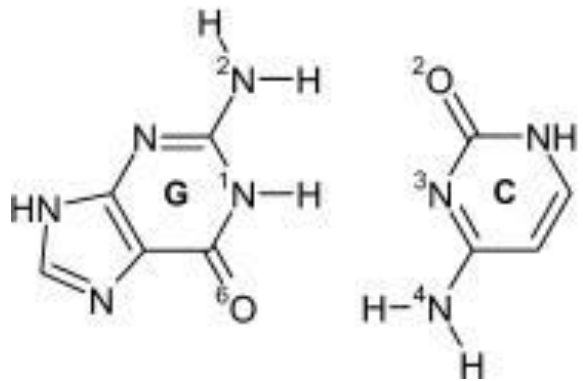
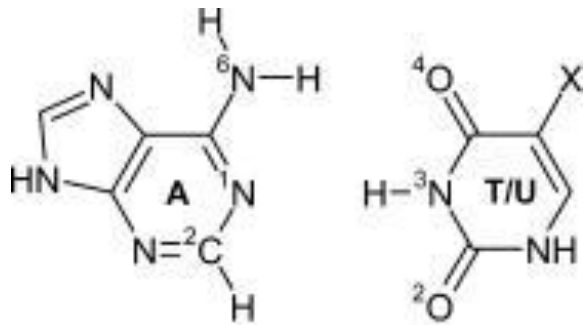
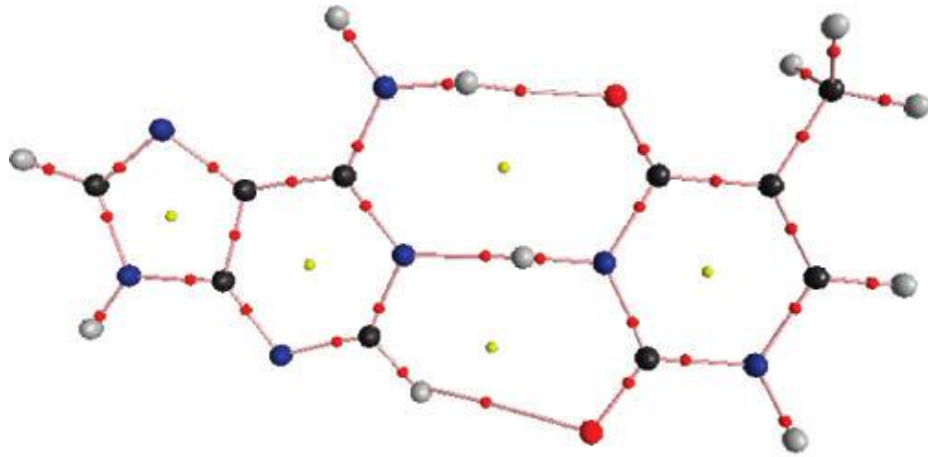
Halogen-hydride bond



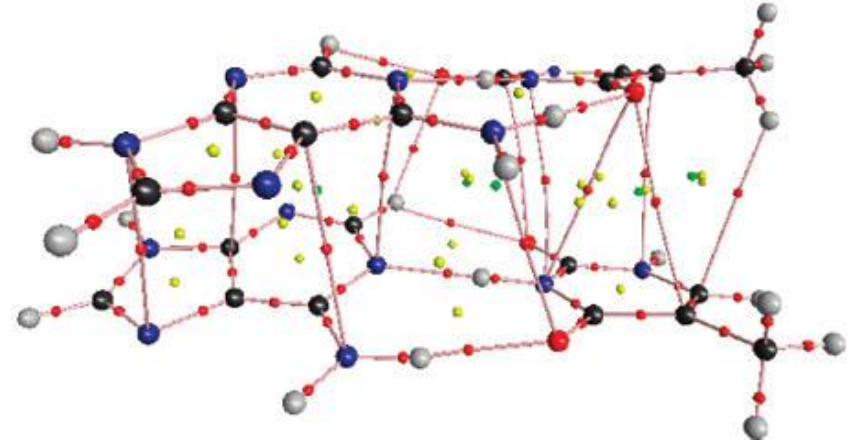
Lewis acid Lewis base

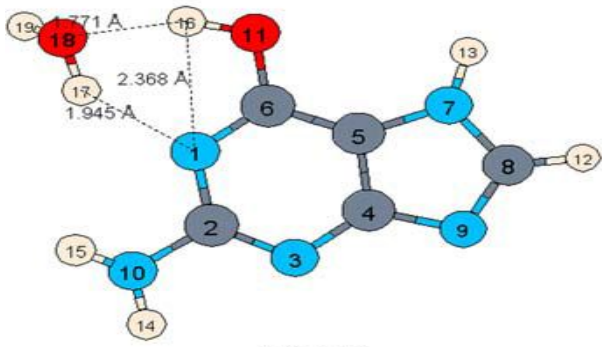


H – bond AT

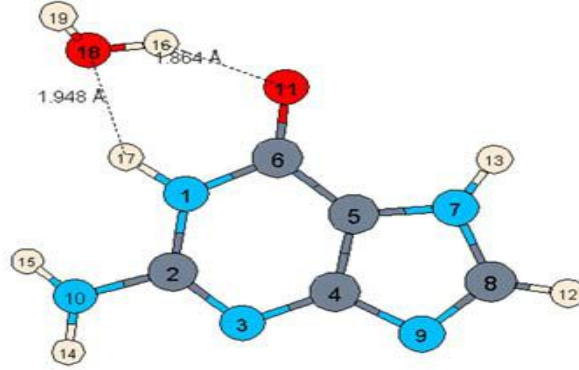


π -stacked AT

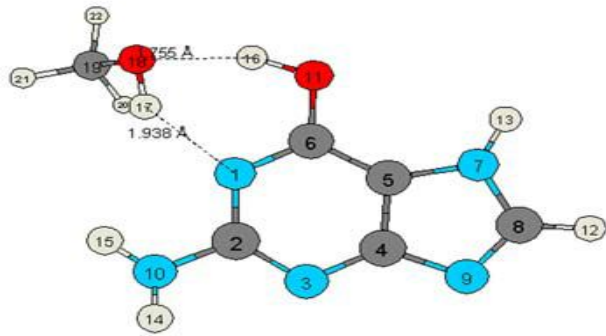




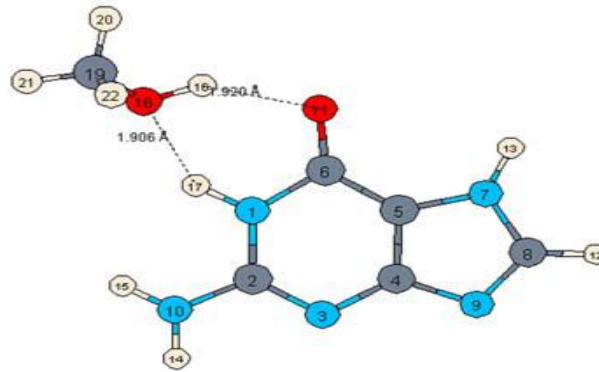
A(H₂O)



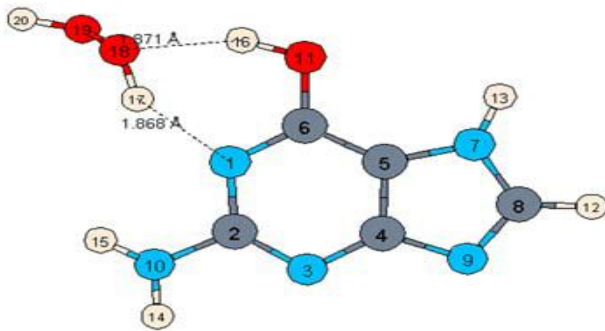
B(H₂O)



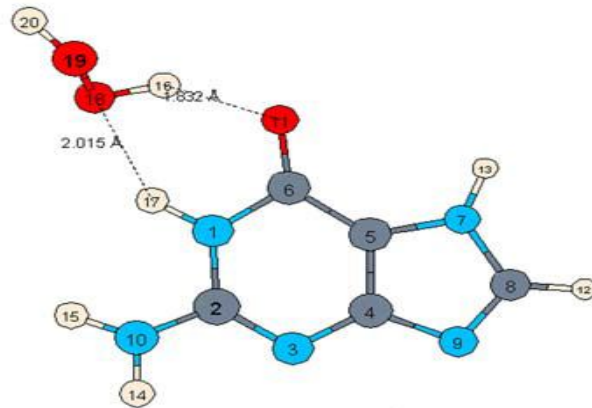
A(MeOH)



B(MeOH)



A(H₂O₂)



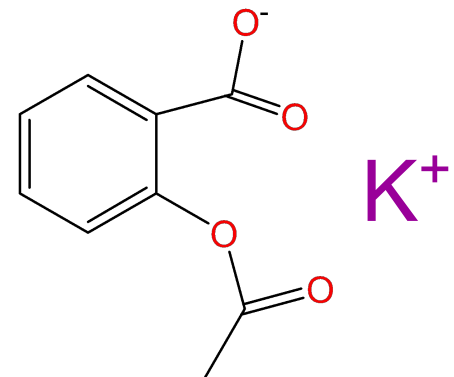
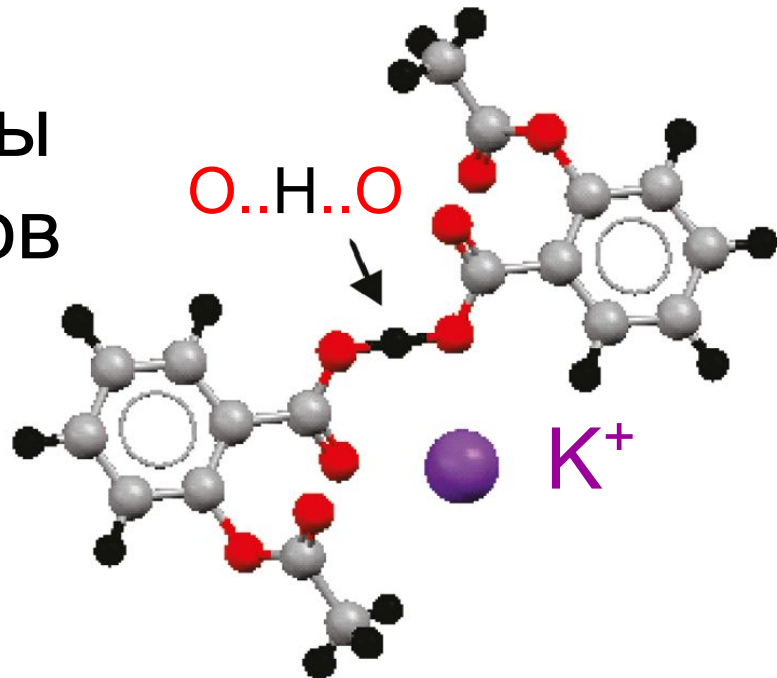
B(H₂O₂)

Гуанин-Н₂О,
MeOH, Н₂О₂

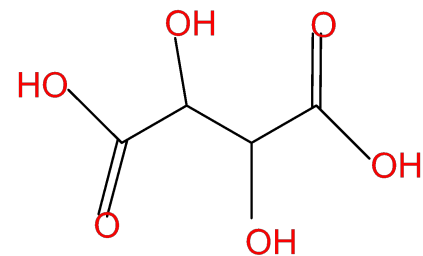
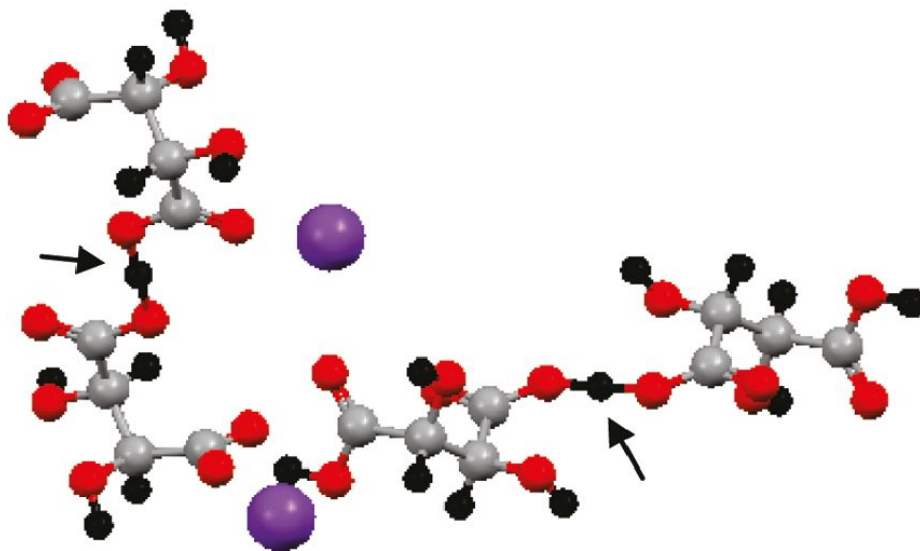
**B3LYP/
6-31+G(d)**

Фрагменты кристаллов

O...H...O



1



2

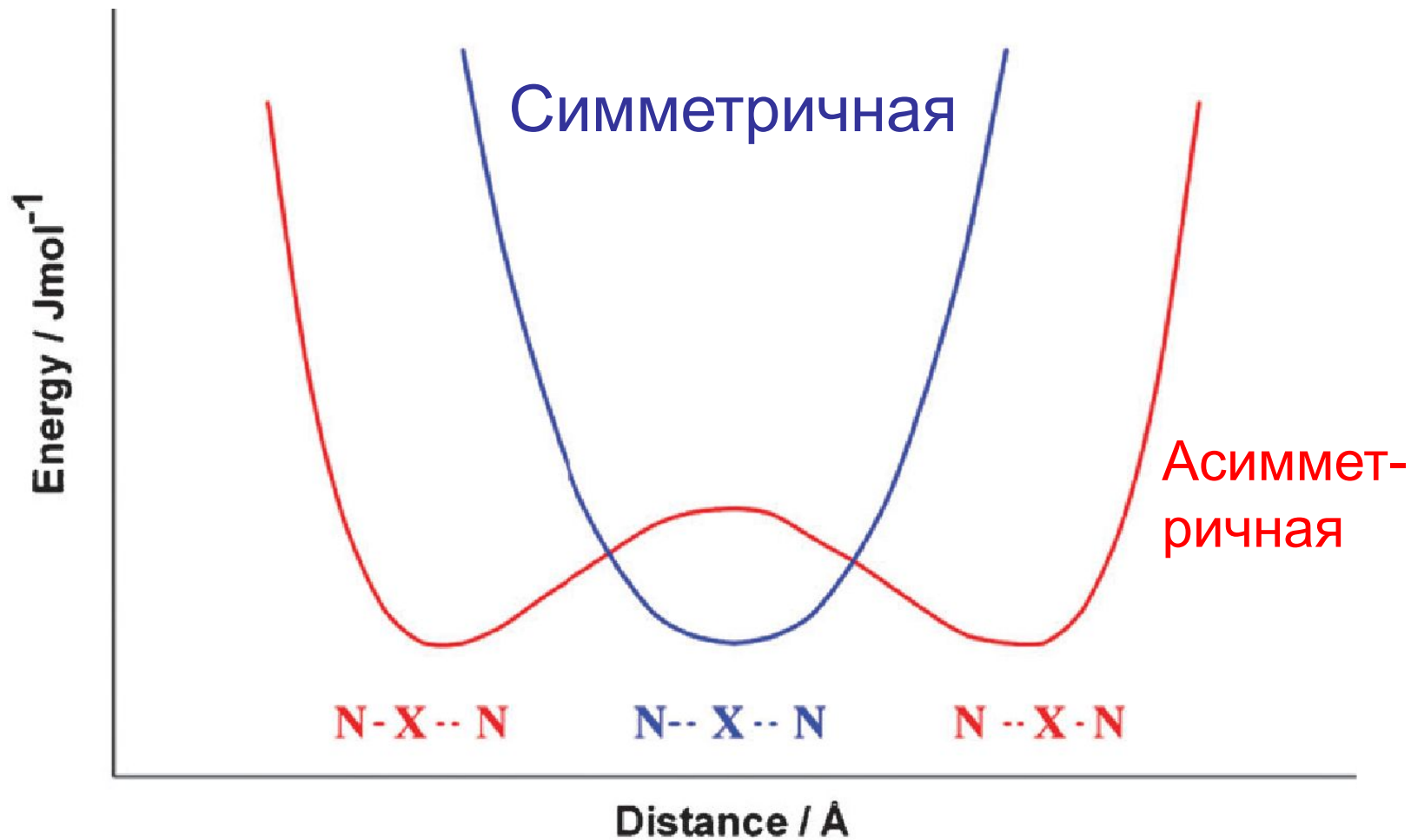
Типы водородных связей

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_{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

ΔE (ккал/моль)

$R_{H\dots B}$ (Å)

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

HOH...OH₂

-4.5

1.95

HOH...NH₃

-5.9

1.97

FH...OH₂

-7.7

1.73

[F...H...F]⁻

-61.0

1.14

HCH...OH₂

-2.5

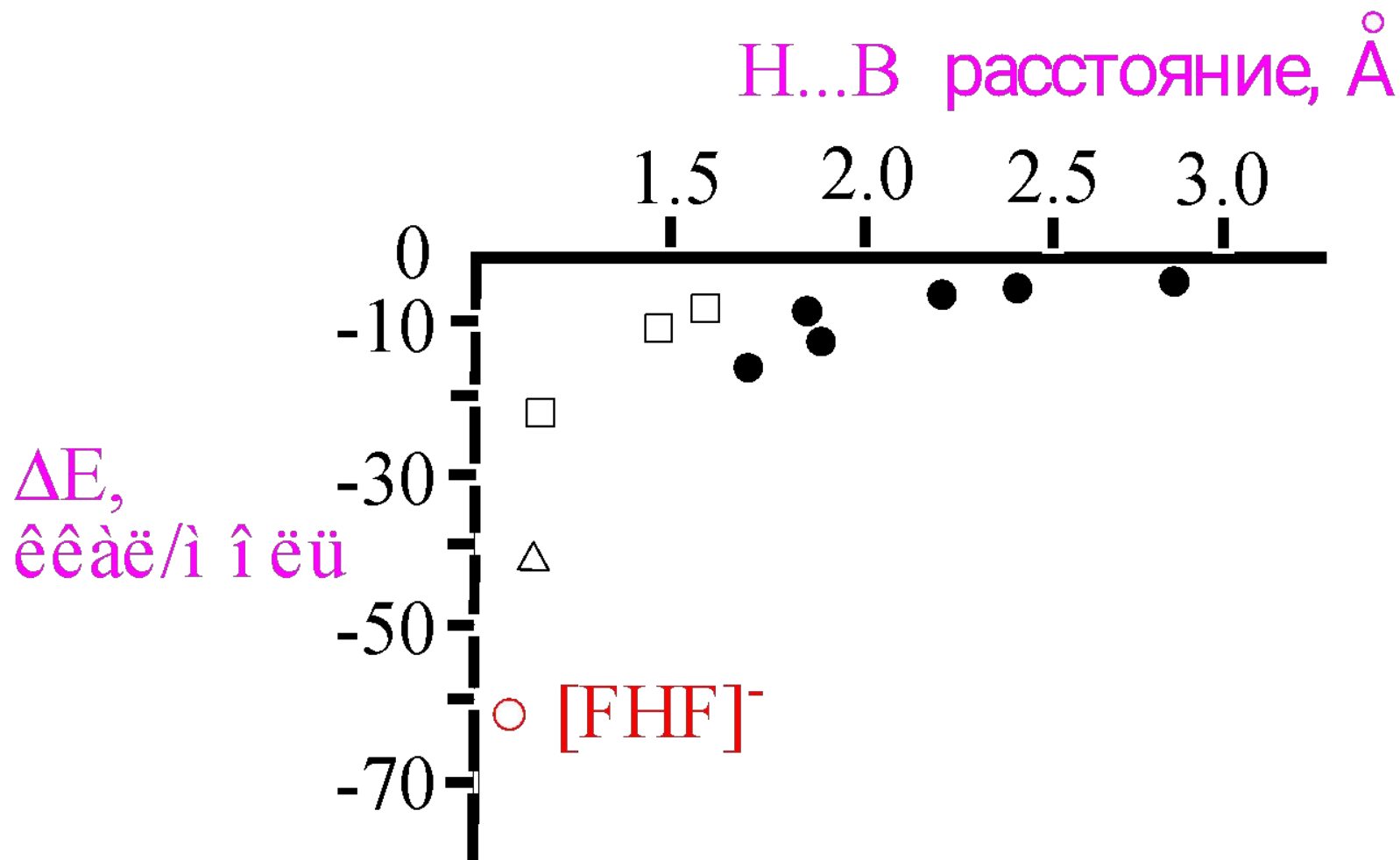
2.44

F-H...H-Li

-13.4

1.40

Зависимость энергии от расстояния



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

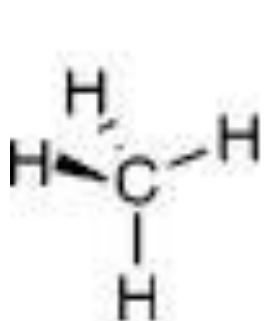
$r_n - r_s$ - расстояние между атомами r и s
 n - порядок связи

Dimers of Formamide

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

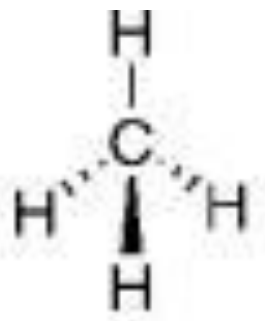
Complex	$E_{\text{H-L}}$	E_{ES}	E_{EX}	E_{DEL}	ΔE_{HF}	E_{CORR}	ΔE
N-H ...O	-3.6	-23.3	19.7	-8.5	-12.1	0.0	-12.1
N(F)-H...O	-2.5	-22.6	20.1	-9.0	-11.5	0.1	-11.3
N-H...O(C-F)	-4.9	-20.0	15.1	-6.5	-11.4	0.1	-11.3
O-H...N	8.8	-45.4	54.2	-26.6	-17.8	-2.7	-20.5
O-H...N(F)	3.6	-32.0	35.6	-17.4	-13.8	-1.9	-15.7

Слабые водородные связи CH... ArH



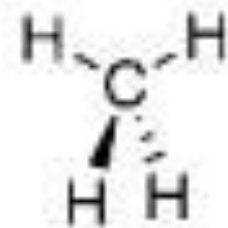
a

$E_{\text{эл.-стат.}}$



b

$E_{\text{обм. (оттал.)}}$



c

$E_{\text{корр.}}$

$E_{\text{полн}}$

ккал/моль **-0.25**

1.10

-2.30

-1.45

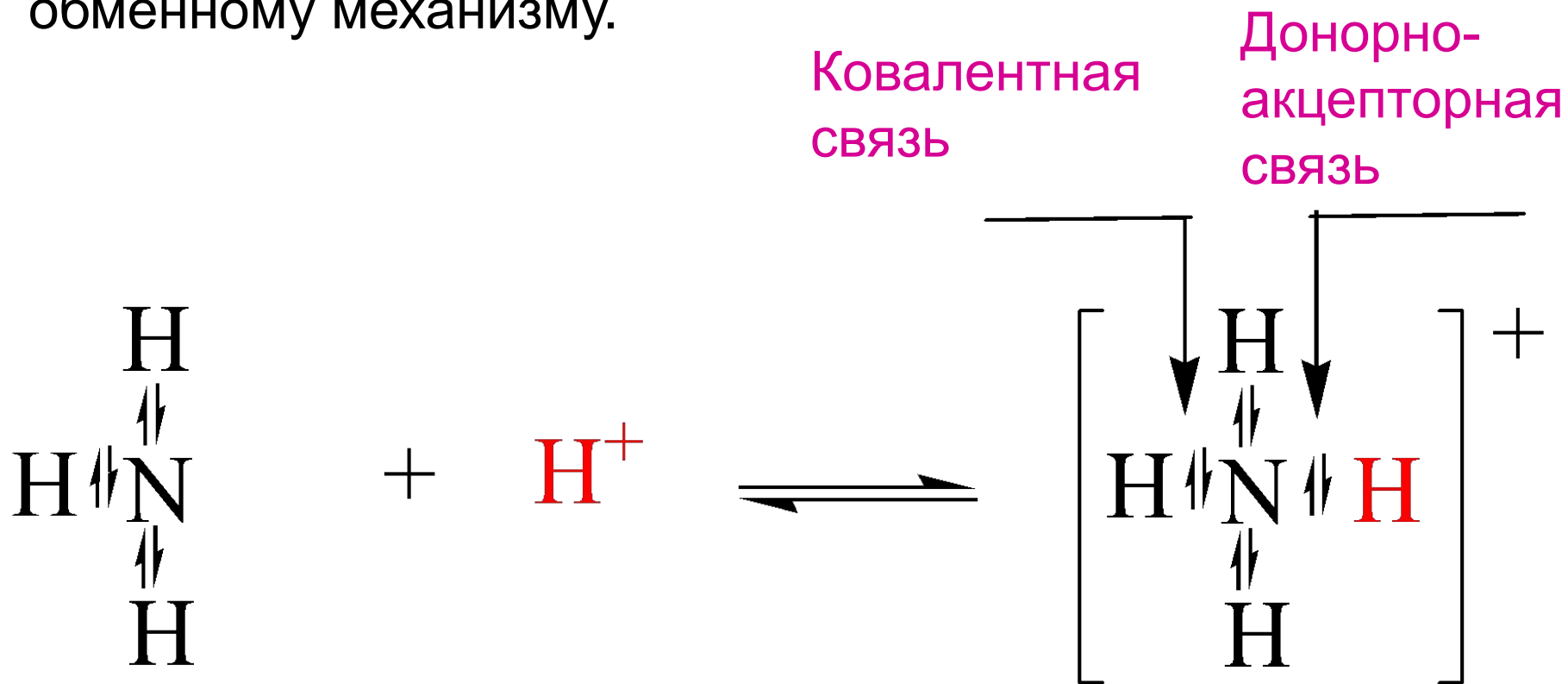
Ab initio, MP2, Sakaki, 1993г.
Chem. Rev. **2010**, 110, 6049

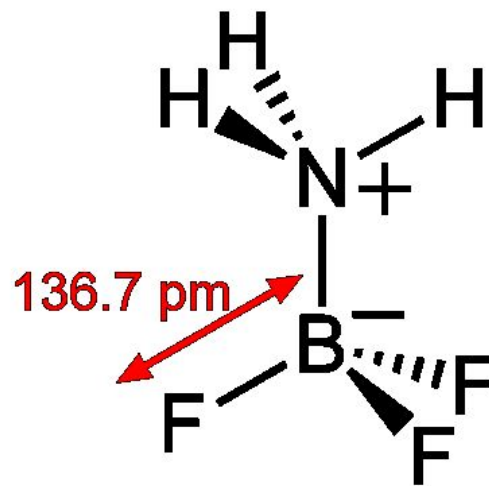
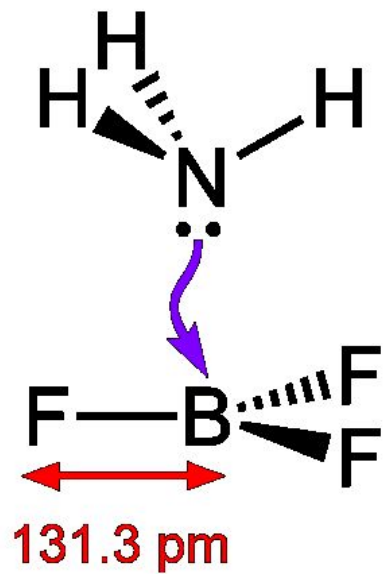
Донорно-акцепторная связь

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 Ψ_N и Ψ_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 Ψ_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 Ψ_1 описывает состояние, в котором один из электронов с МО донора Ψ_D перенесен без изменения спина на МО акцептора Ψ_A , в результате чего образуется ковалентная связь.

Суперпозиция гипотетич. состояний, отвечающих Ψ_1 и Ψ_0 , соответствует реальному состоянию молекулярного комплекса.

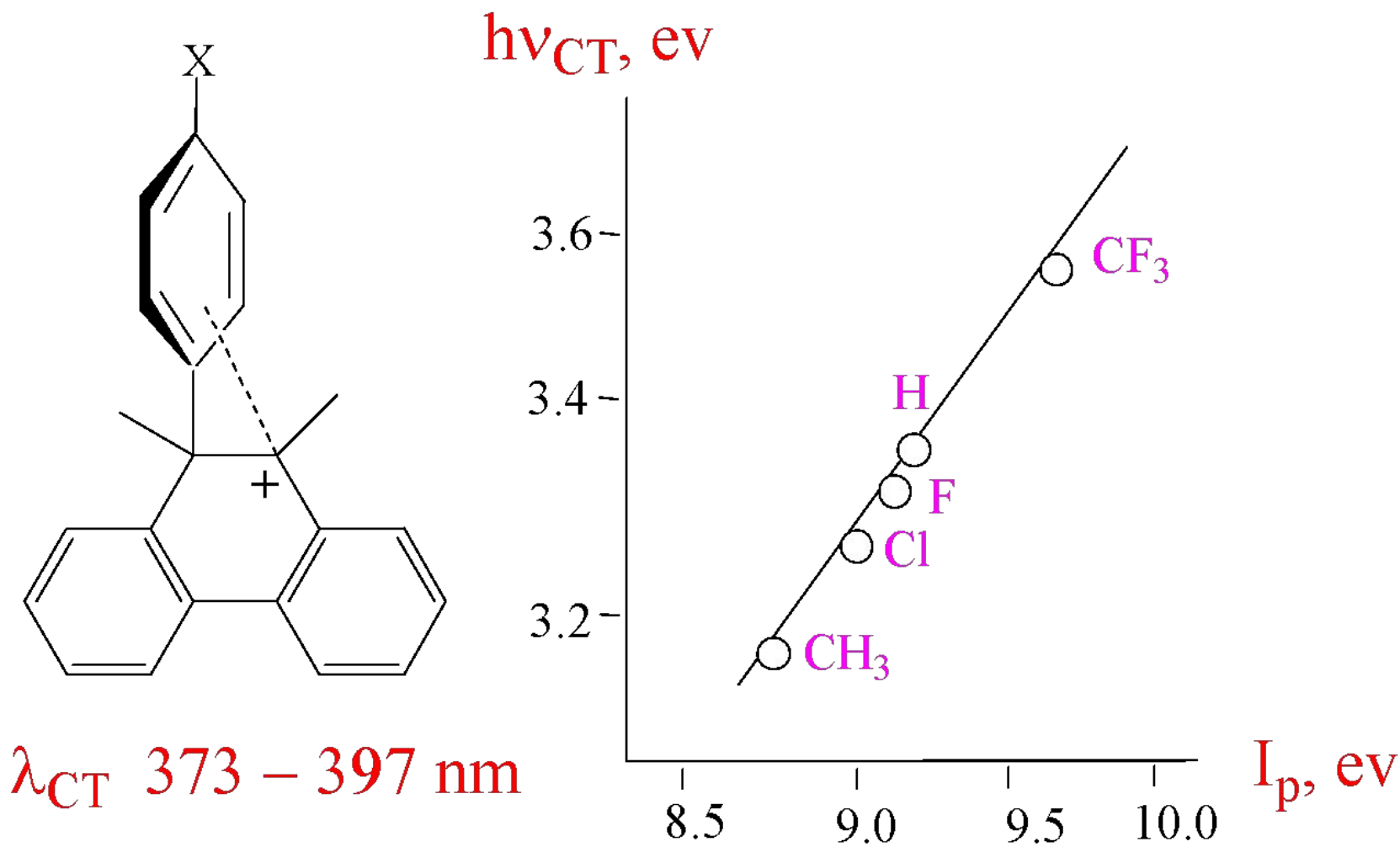
Для ряда **молекулярных комплексов** характерно появление в электронных спектрах новой полосы поглощения, отсутствовавшей в спектрах индивидуальных Д и А, называемой **полосой переноса заряда**.

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

I_D – потенциал ионизации донора

E_A - сродство к электрону акцептора

C - константа



n-Доноры: RNH_2 , ROH , R_2O , RSH , R_2S и др.

π -Доноры: ArH

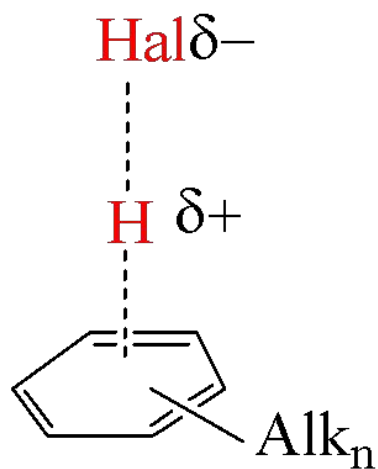
σ -Доноры: H-CHal_3 (пара электронов от σ -связи)

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

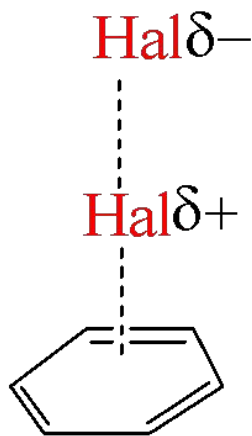
π -Акцепторы: хиноны и др.

σ -Акцепторы: σ -разрыхляющая МО

π-Комплексы

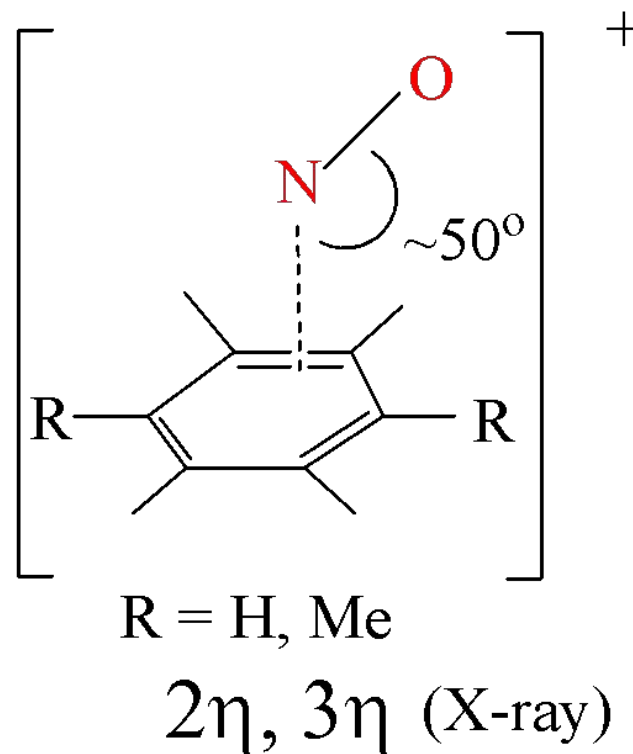


Hal = Cl, Br
-78°, гептан,
Г. Браун, 1952 г.



Hal = Cl, Br
X-ray
C₆

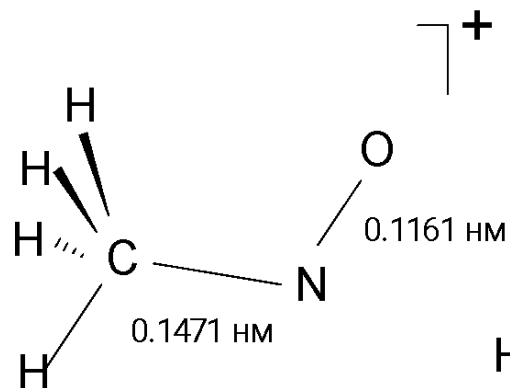
O. Hassel, Acta. Chem.
Scand., 1958, 1146



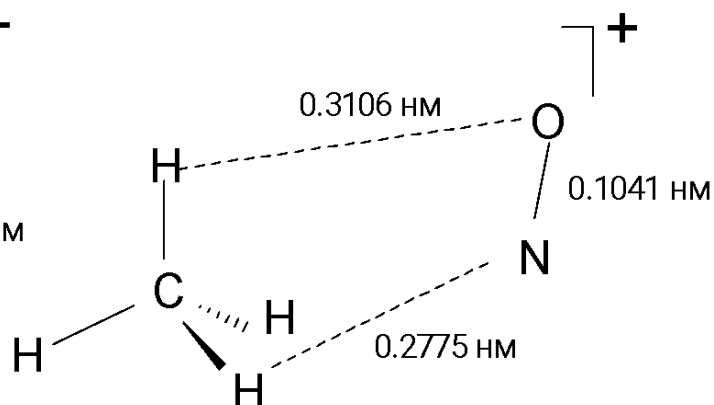
S. Brownstein et al. Can. J. Chem., 1986
Г.И. Бородкин и др. ДАН, 1986

NO⁺ с алканами

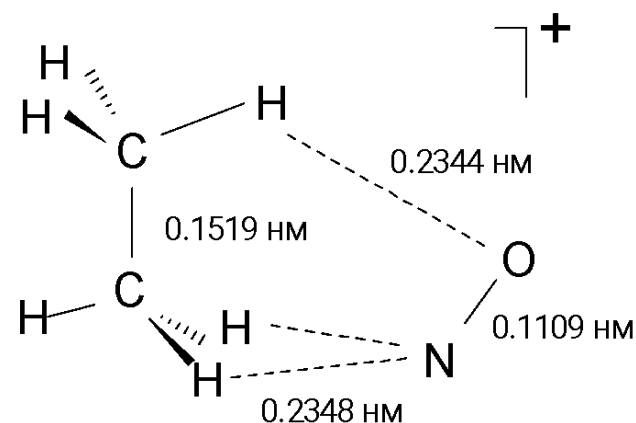
Ab initio



A



B



C

ΔE 0

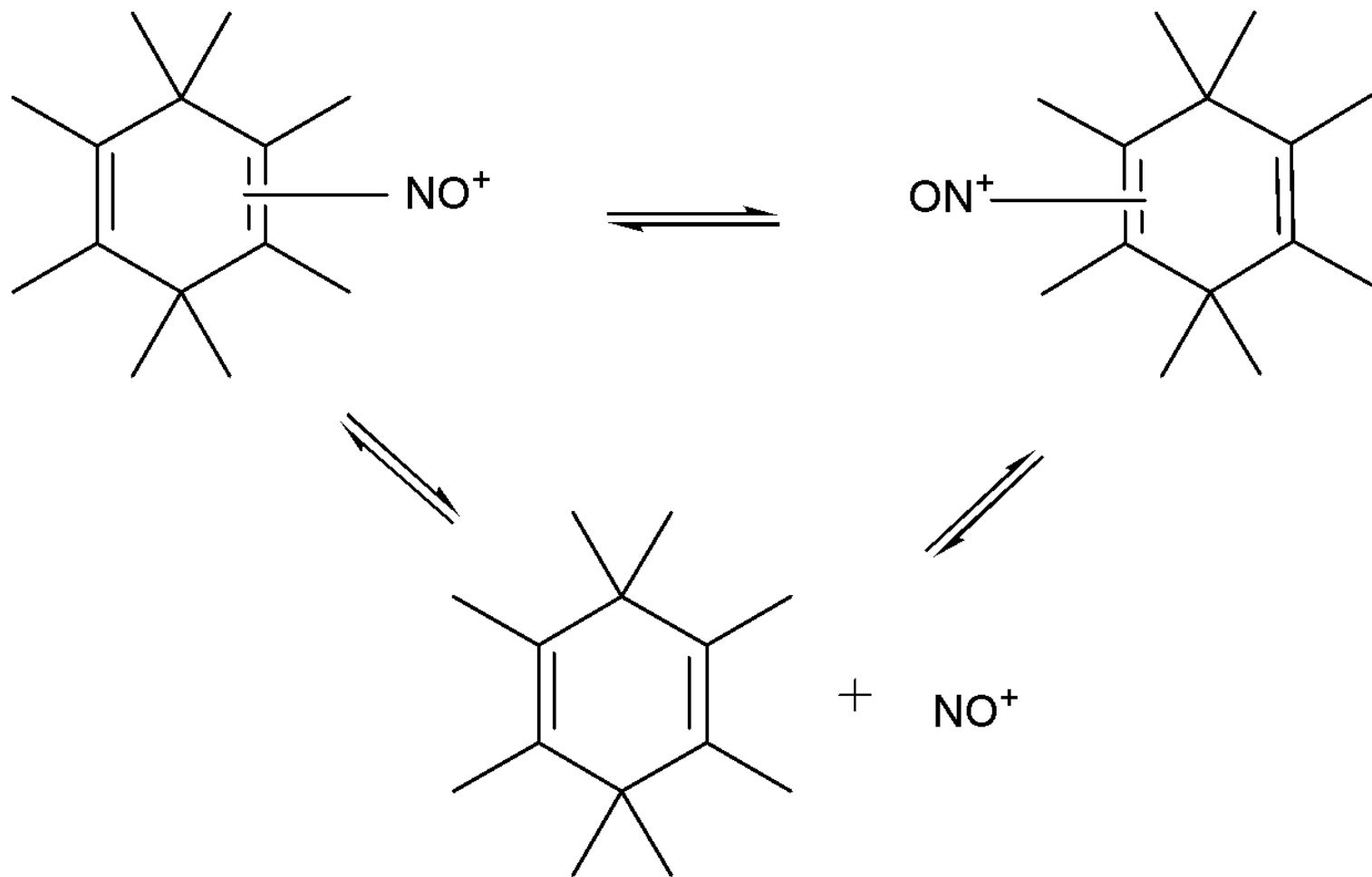
-4

14

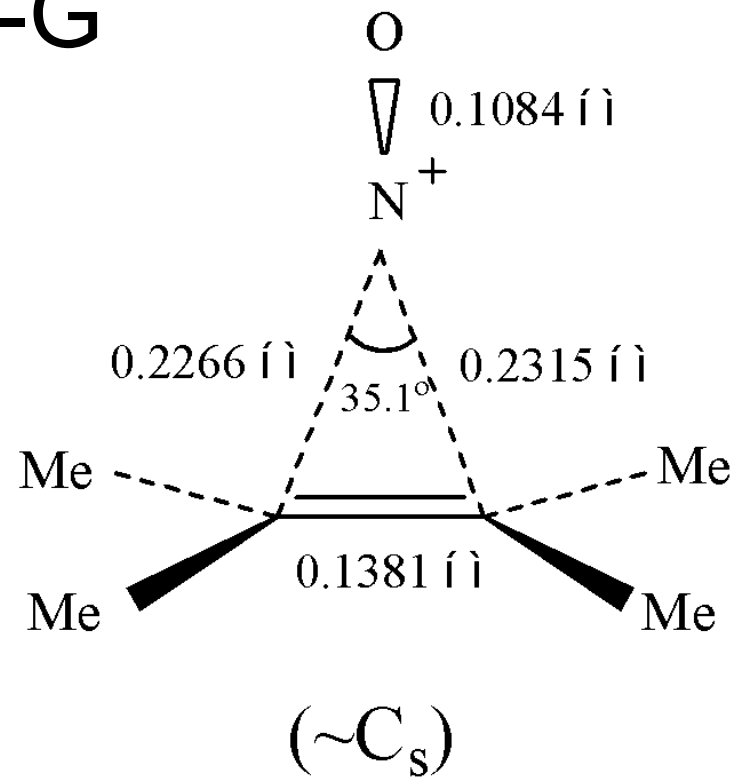
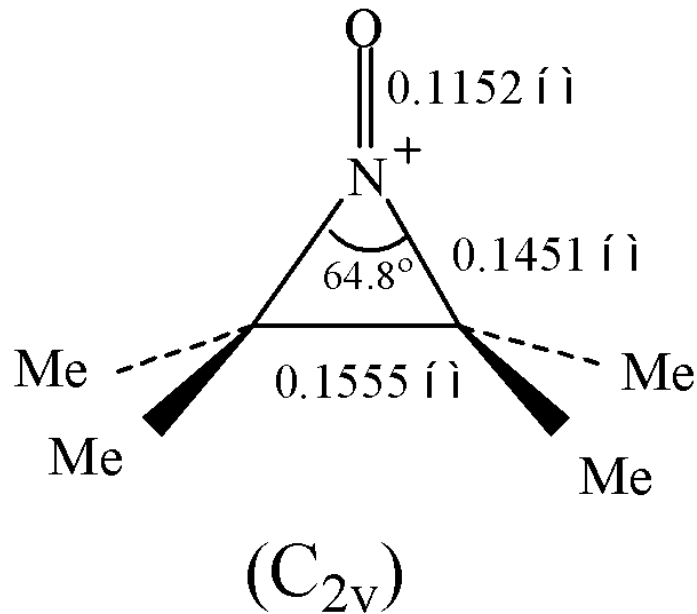
ккал/моль

НЕВЫГОДЕН

NO^+ с олефинами

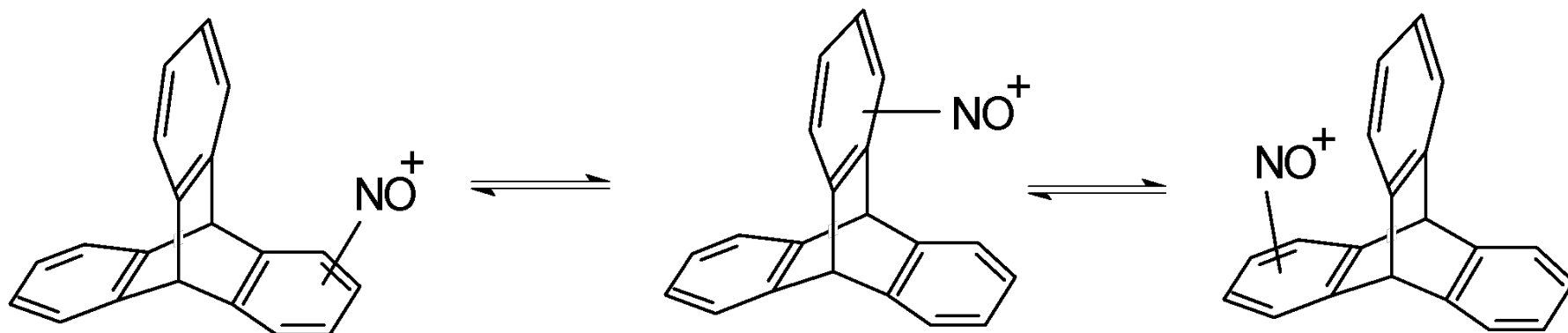
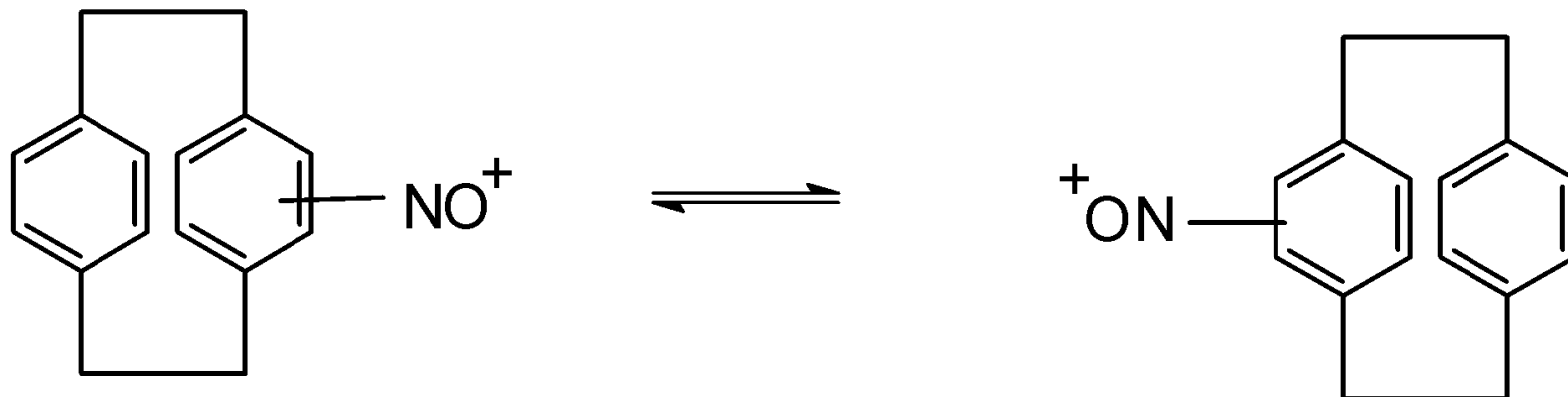


Комплексы двух типов ab initio HF/6-31-G*

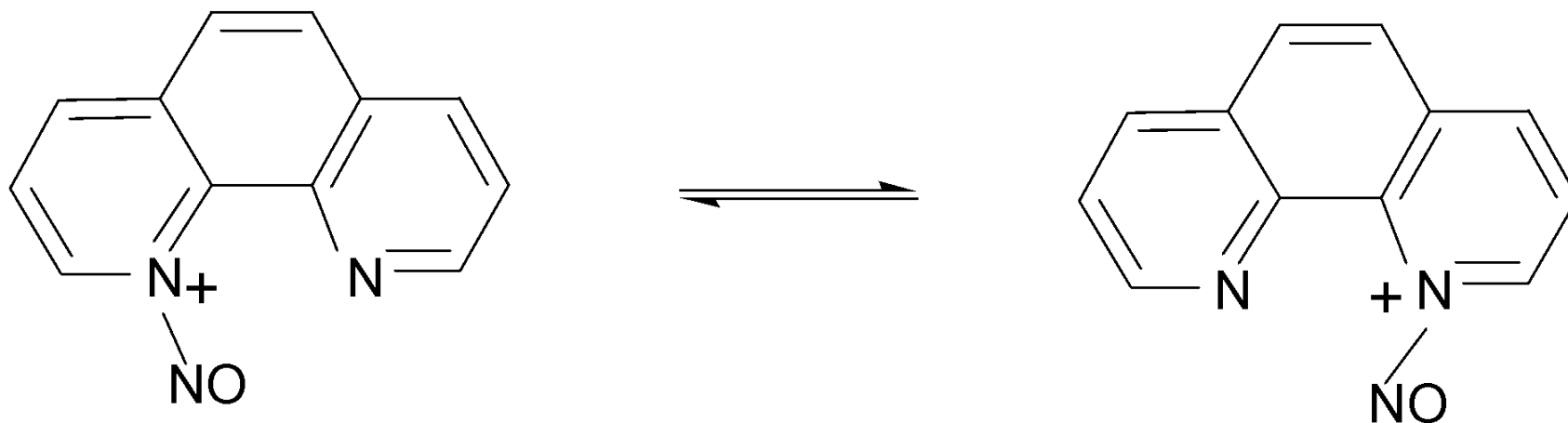


более устойчив;
IGLO расчет хим.
сдвигов

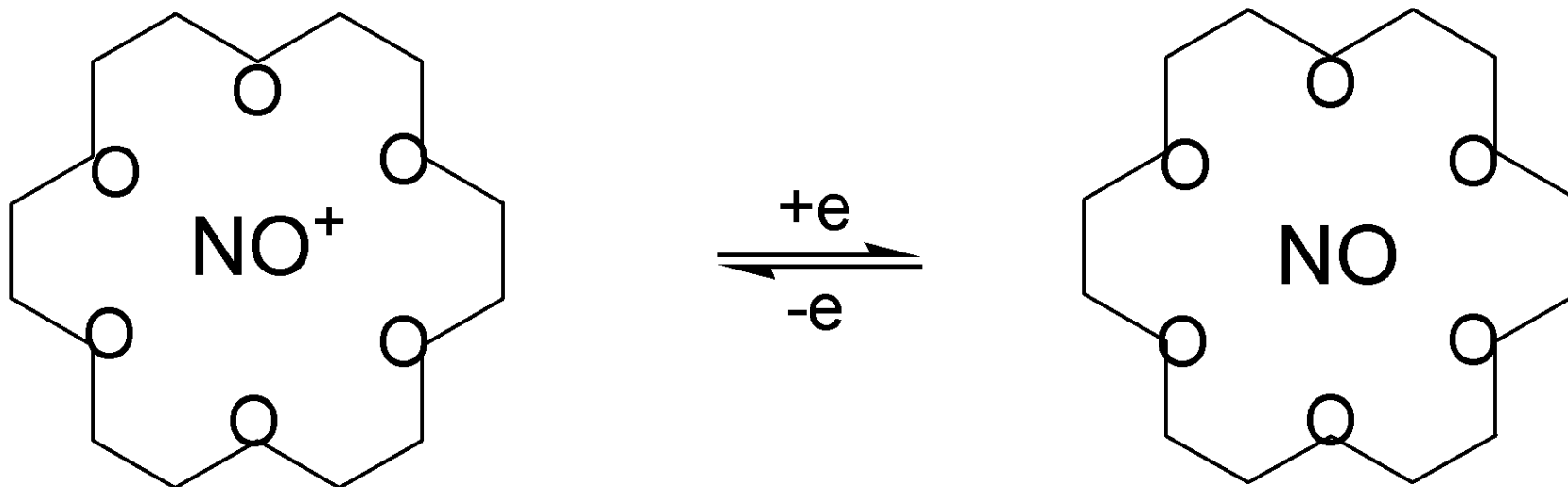
Динамические комплексы



Азотсодержащие комплексы



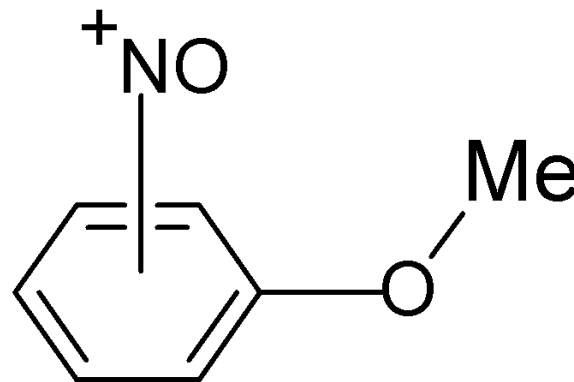
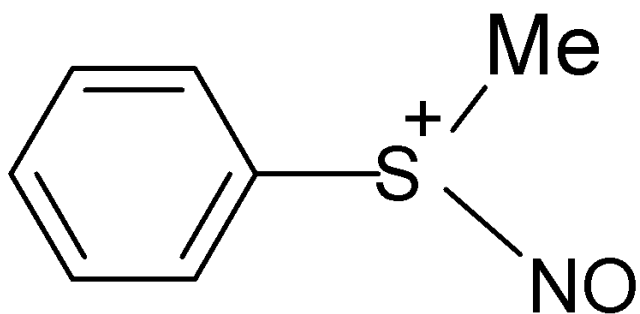
Комплексы с элементами 6-ой группы



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

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

Соответствие концепции ЖМКО

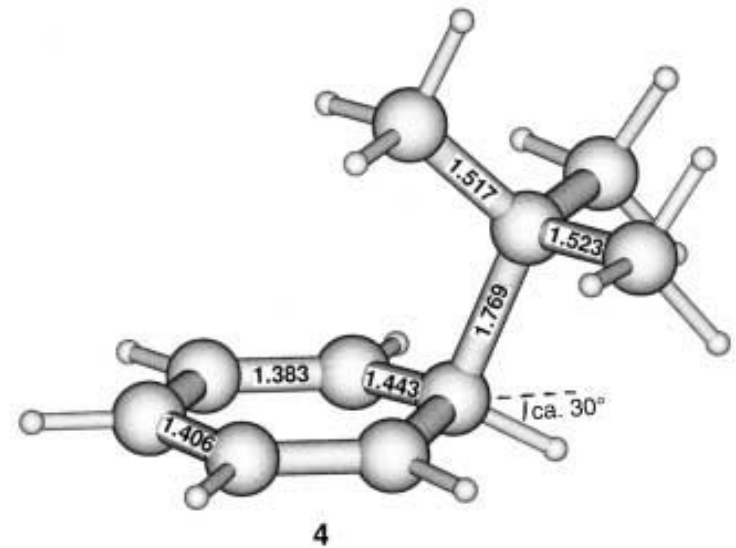
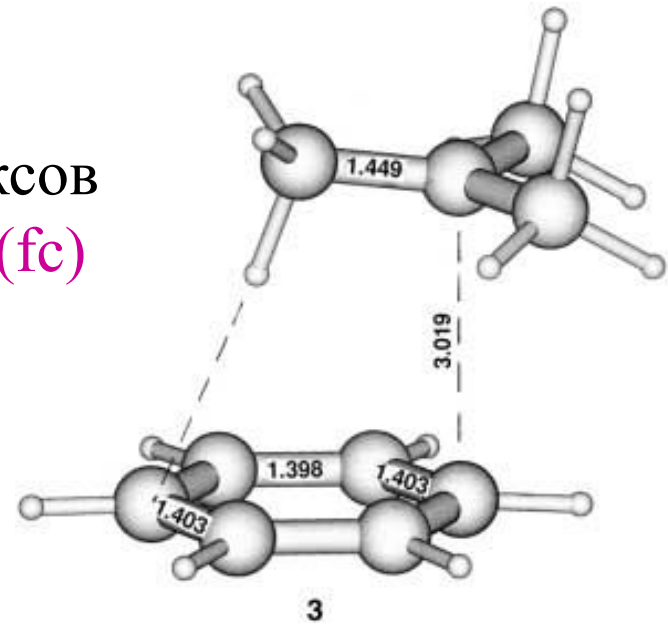
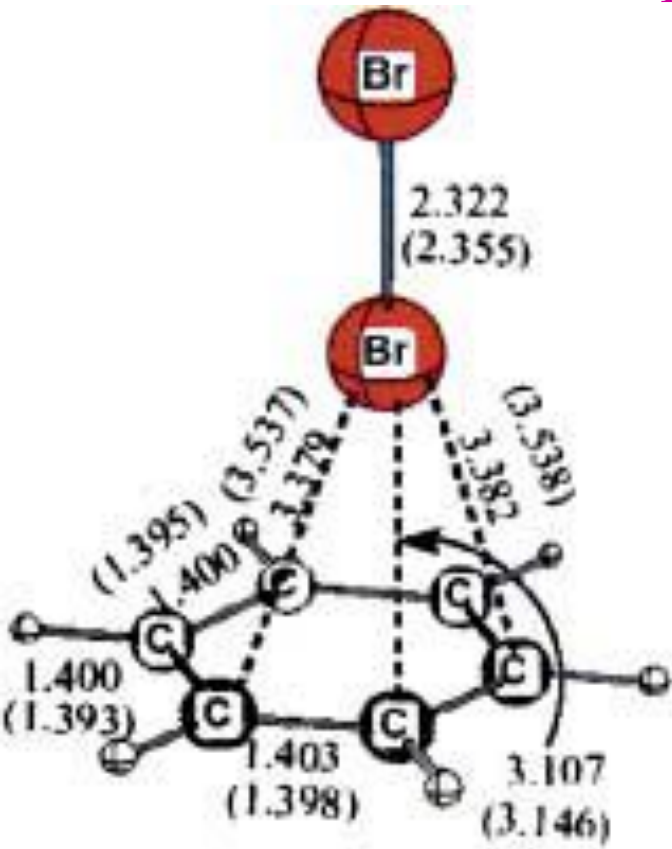


NO^+ - мягкая кислота

H⁺, Me⁺, i-Pr⁺

НЕТ π-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:

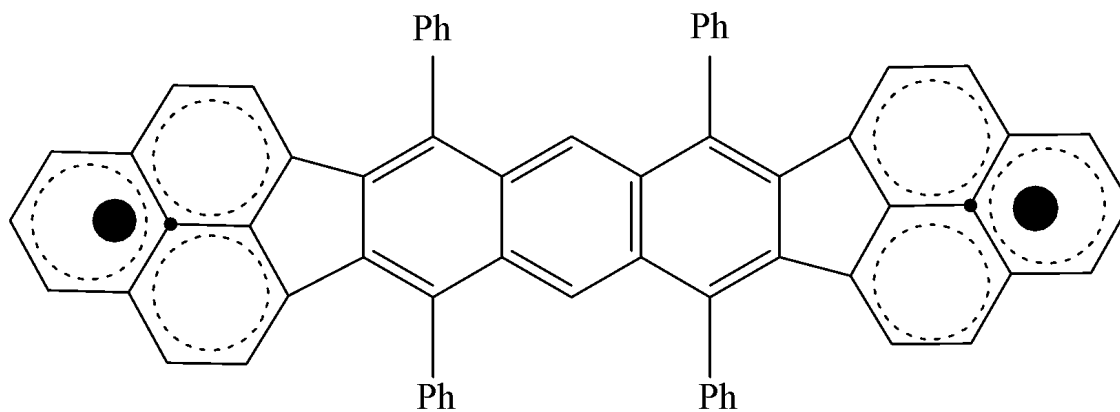
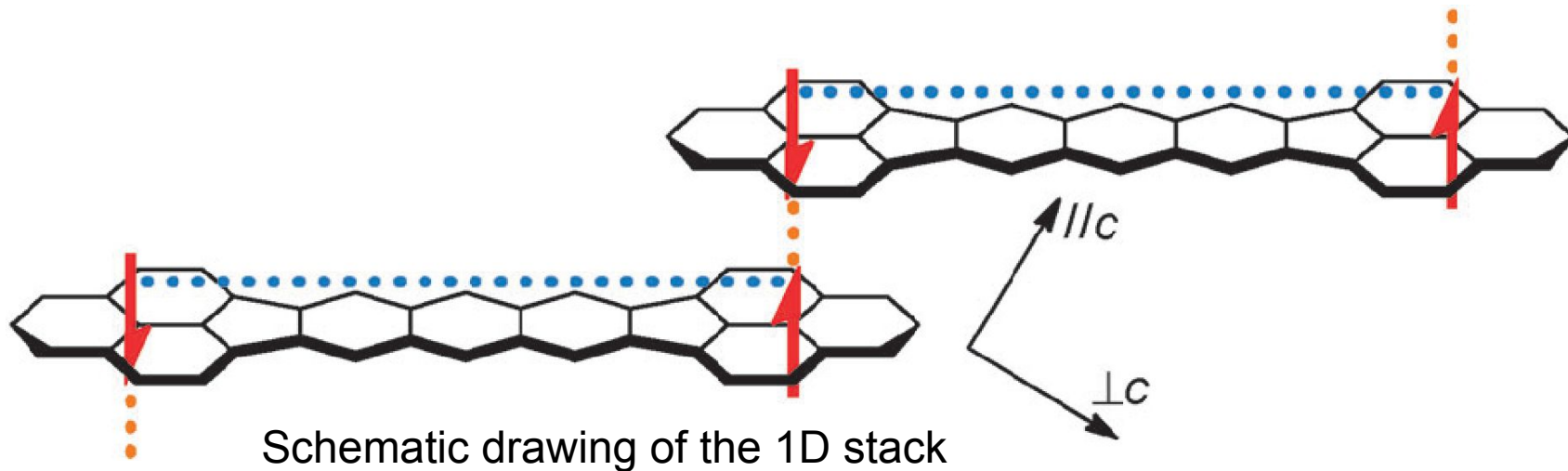
сильные (сотни кДж/моль),

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)