

ВИЦИНАЛЬНЫЕ Н/D ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ ЯМР КОМПЛЕКСОВ С КООПЕРАТИВНО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ. ФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ

© 2001 г. К. Детеринг, П. М. Толстой, Н. С. Голубев, Г. С. Денисов, Х.-Х. Лимбах

Представлено академиком В.С. Шпаком 30.01.2001 г.

Поступило 15.02.2001 г.

Взаимное влияние водородных связей в комплексах с несколькими такими связями (многочастичные, или кооперативные, эффекты) интенсивно изучается в последние годы в связи с проблемами теории химической связи, реакционной способности и, особенно, ферментативного катализа. Энергетика, равновесная геометрия, колебательные частоты цепных и циклических ассоциатов и кластеров, содержащих до 10–15 небольших молекул, могут быть с хорошей точностью оценены неэмпирическими расчетами [1], из экспериментальных методов наибольшей селективностью обладает лазерная спектроскопия [2]. Потенциальные возможности спектроскопии ЯМР при изучении водородной связи в сложных системах эффективно реализуются при температурах 100–150 К, когда обеспечивается режим медленного обмена протонами и молекулами между комплексами [3–5]. Это позволяет наблюдать раздельно сигналы комплексов различного состава и непосредственно оценивать влияние кооперативности по разности протонных химических сдвигов [6, 7]. Полезным методическим приемом может служить частичное дейтерирование сложных комплексов по подвижным протонам. Небольшое ослабление водородной связи при дейтерировании ведет к изменению прочности соседних связей, и в протонном спектре наблюдается дополнительное расщепление сигналов за счет вицинальных (дальних) изотопных эффектов [8, 9]. Измерение спектров частично дейтерированных образцов позволяет получить информацию о составе и строении комплекса, знаке и величине взаимного влияния соседних водородных связей, о наличии быстрых процессов выроджденного многопротонного перехода в комплексах.

В настоящем сообщении показано, что этот метод позволяет определять число n молекул АН в комплексе $(АН)_n$ с водородными связями, и определять геометрию комплекса (линейный или циклический кластер). Кроме того, может быть получена информация о положении протонов в анионных кластерах вида $АНА^-$ или $АНАНА^-$. Эксперименты были выполнены на фосфорных кислотах R_2POOH – диметилфосфорной (диметилфосфат), $R = CH_3O$ (I), и диметилфосфиновой, $R = CH_3$ (II). Эти кислоты образуют чрезвычайно прочные водородные связи [10, 11], и в спектрах ассоциатов и комплексов можно ожидать значительных вицинальных эффектов. Спектры ЯМР 1H и ^{31}P при температурах 110–140 К в растворах в смеси фреонов $1 : 3 CDF_3 + CDF_2Cl$ измеряли на приборе AMX-500 Bruker, методика описана в [5]. Дейтерирование осуществлялось путем многократного добавления CH_3OD , вакуумной отгонки метанола и удаления следов воды азеотропной отгонкой с метилхлоридом. Определение содержания дейтерия в ОН группах производилось интегрированием сигналов ОН протонов относительно сигнала метильной группы.

Спектры двух исследованных фосфорных кислот качественно похожи друг на друга (рис. 1). При температурах ниже 140 К наблюдаются два сигнала ОН протонов 13.28 и 13.89 м.д. Дальнейшее понижение температуры ведет к росту интенсивности низкопольного сигнала по сравнению с высокопольным, при этом положение сигналов практически не меняется. К такому же результату приводит и увеличение концентрации. Естественно отнести эти сигналы к ассоциатам различной кратности. В спектре частично дейтерированного образца высокопольный сигнал расщеплен в дублет, и низкопольный в триплет, так что первый ассоциат содержит два, а второй – три эквивалентных протона. В таком образце присутствуют два протонсодержащих изотомера (НН, НD) первого комплекса и три (ННН, ННD, НDD) второго, и, следовательно, сигналы принадлежат симметричным циклическим димерам и тримерам (рис. 1). Отождествление этих сигналов про-

Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета

Институт химии свободного университета Берлина

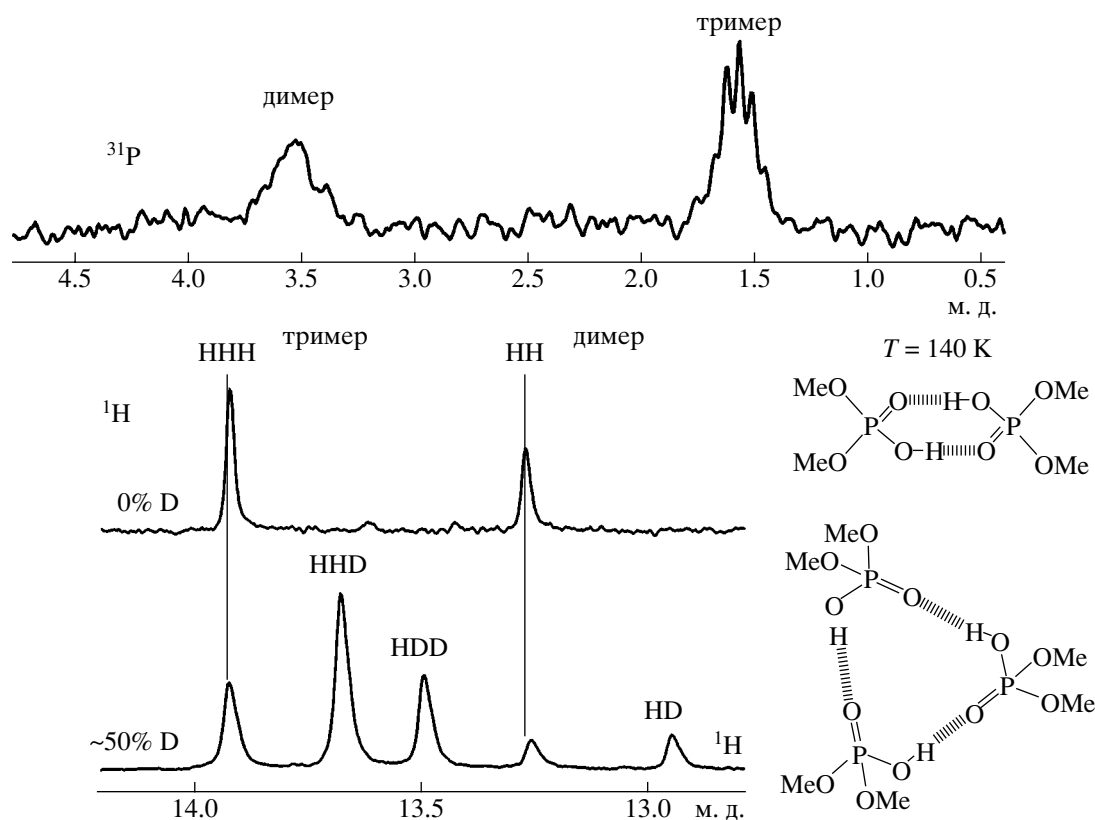


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P (500.13 и 202.47 МГц) растворов диметилфосфорной кислоты I (0.01 М) в смеси 1 : 3 $\text{CDF}_3 + \text{CDF}_2\text{Cl}$ при 140 К. Химический сдвиг ^{31}P измерен относительно $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ и переведен в обычную шкалу H_3PO_4 .

изводится по зависимости их интенсивности от степени дейтерирования образца. Существование усредненного сигнала несимметричной формы HND свидетельствует о быстрой миграции протонов внутри тримера, в противном случае наблюдались бы два сигнала этой формы. Спектр ^{31}P раствора I содержит два слабо разрешенных мультиплета 3.52 и 1.56 м.д., интенсивности которых соответствуют протонным сигналам димера и тримера. При дейтерировании дополнительного расщепления фосфорные сигналы не появляются.

Как положение протонных сигналов в спектре, так и температурная зависимость их относительной интенсивности указывают на большую энергетическую стабильность тримера. Согласно корреляционному соотношению между энтальпией водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}$ и протонным химическим сдвигом [12], каждая водородная связь при переходе от димера к тримеру усиливается на ~ 0.9 ккал/моль, очевидно, за счет увеличения поляризации молекул в цикле (см., например, [13]). Примерно такую же величину дает расчет [14] для кооперативного усиления водородных связей в димере II. Рассмотрение вицинальных изотопных эффектов на химических сдвигах дает дополнительную информацию о взаимном влиянии во-

дородных связей. Замещение протона на дейтрон приводит к ангармоническому сокращению ковалентной связи $\text{O}-\text{D}$ и к некоторому удлинению (ослаблению) водородной связи $\text{OD}\cdots\text{O}$. Это обуславливает ослабление соседних связей $\text{OH}\cdots\text{O}$ и высокопольный сдвиг их протонных сигналов. Для димера этот сдвиг составляет -0.31 м.д., для тримера последовательно -0.23 и -0.18 м.д. Близкие результаты получены и для кислоты II. Сигналы димера и тримера 12.93 и 13.76 м.д. лежат в области более высокого поля по сравнению с I, возможно, вследствие меньшей прочности водородной связи, но кооперативное усиление связи в тримере по сравнению с димером выражено ярче, $\Delta\delta = -0.83$ м.д. Химические сдвиги сигналов ^{31}P димера и тримера, 55.8 и 62.7 м.д., соответственно, также находятся в согласии со спектрами кислоты I. Интенсивность сигнала димера при 140 К значительно меньше, чем тримера, и при дальнейшем понижении температуры он становится ненаблюдаемым. Вицинальные эффекты в димере II -0.18 , в тримере -0.23 и -0.18 м.д. мало отличаются от I. Таким образом, отрицательный (высокопольный) знак вицинального H/D эффекта служит надежным признаком кооперативного усиления водородных связей в комплексе.

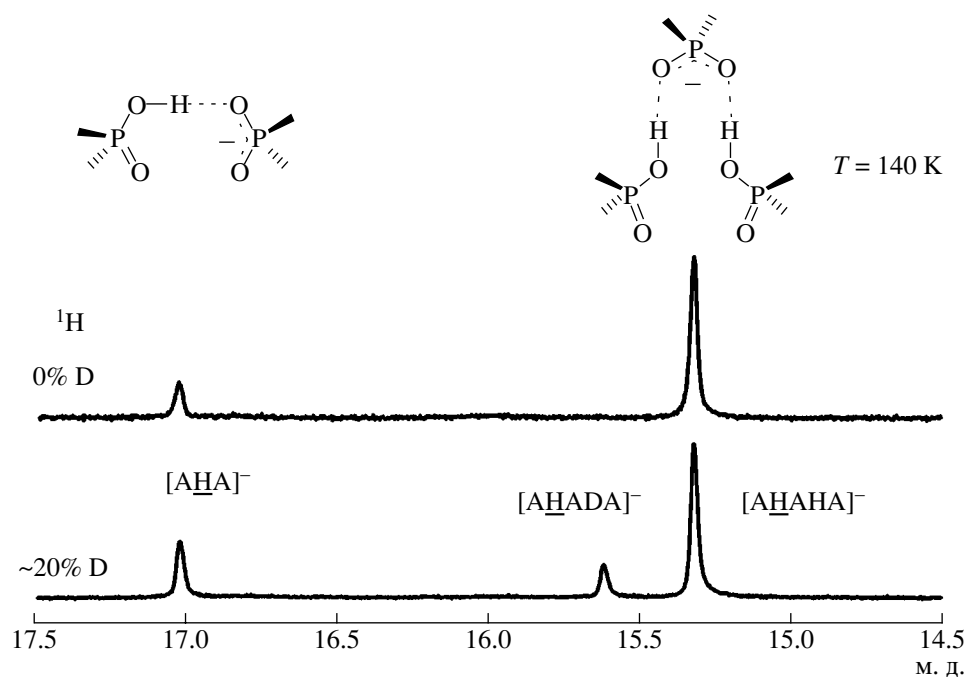


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (500.13 м.д.) растворов, содержащих диметилфосфорную кислоту I (0.02 моль/л) и ее тетрабутиламмониевую соль (отношение концентраций 2.5 : 1) в смеси 1 : 3 $\text{CDF}_3 + \text{CDF}_2\text{Cl}$ при 140 К.

Измерение вицинального изотопного эффекта в спектрах комплексов фосфорных кислот с их анионами состава 2 : 1 позволяет определить структуру этих комплексов и оценить характер кооперативного взаимодействия двух водородных связей. В протонном спектре раствора, содержащего соль $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2^- \cdot \text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ и избыток кислоты I, присутствуют два синглета 17.10 и 15.38 м.д., принадлежащие кислым солям различного состава (рис. 2). Частичное дейтерирование не изменяет низкопольного пика, но вызывает дублетное расщепление высокопольного. Это позволяет отнести первый пик к гомосопряженному иону с формально симметричной водородной связью $(\text{PO}\cdots\text{H}\cdots\text{OP})^-$ а второй – к иону с двумя эквивалентными водородными связями $(\text{PON}\cdots\text{ORO}\cdots\text{NOP})^-$. Положительный знак вицинального Н/Д эффекта +0.45 м.д. (низкопольный сдвиг HD формы) свидетельствует о взаимном ослаблении двух водородных связей в комплексе 2 : 1, это подтверждает его строение как диметилфосфат-аниона, симметрично взаимодействующего с двумя молекулами кислоты. В данном случае направления взаимной электронной поляризации двух водородных связей противоположны, две связи конкурируют между собой и ослабляют друг друга.

Протонный спектр раствора, содержащего кислоту II и ее тетрабутиламмониевую соль, выглядит аналогично: два синглета, 16.97 и 15.05 м.д., второй из которых, принадлежащий комплексу

состава 2 : 1, испытывает положительный вицинальный сдвиг +0.42 м.д.) при полудейтерировании.

Таким образом, измерение вицинальных изотопных эффектов на химических сдвигах частично дейтерированных комплексов, включающих несколько взаимодействующих водородных связей, позволяет определить тип и химическую структуру этих комплексов. Впервые получено доказательство существования циклических тримеров фосфорных кислот и линейных гомосопряженных ионов этих кислот с зарядом, локализованным на центральном анионе.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 00-03-32923), а также Deutsche Forschungsgemeinschaft и Fonds der Chemischen Industrie.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molecular Interactions / S. Scheiner. Ed. Chichester: Wiley, 1997. 378 p.
2. Paul J.B., Provencal R.A., Chapo C. et al. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 23. P. 10201–10206.
3. Голубев Н.С., Денисов Г.С. // ДАН. 1981. Т. 258. № 5. С. 1142–1146.
4. Голубев Н.С., Денисов Г.С., Матросов Е.И., Кабачник М.И. // ДАН. 1981. Т. 260. № 4. С. 907–911.
5. Shenderovich I.G., Smirnov S.N., Denisov G.S. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 3. P. 422–428.

6. *Golubev N.S., Denisov G.S.* // J. Mol. Struct. 1992. V. 270. P. 263–276.
7. *Голубев Н.С., Денисов Г.С., Кузина Л.А., Смирнов С.Н.* // ЖОХ. 1994. Т. 64. № 7. С. 1162–1168.
8. *Smirnov S.N., Golubev N.S., Denisov G.S. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 17. P. 4094–4101.
9. *Голубев Н.С., Смирнов С.Н., Шах-Мохаммеди П. и др.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 7. С. 1150–1155.
10. *Денисов Г.С., Тохадзе К.Г.* // ДАН. 1994. Т. 337. № 1. С. 54–56.
11. *Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 3. P. 909–915.
12. *Kumar G.A., McAllister M.A.* // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 20. P. 6968–6972.
13. *Hermansson K., Alfredsson M.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 5. P. 1993–2000.
14. *Gonzalez L., Mo O., Yanez M., Elguero J.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 7. P. 2685–2693.