Санкт-Петербургский государственный университет

***УСТИМЧУК Дарья Олеговна***

**Выпускная квалификационная работа**

***Изучение водородной связи и перехода протона в самоассоциатах фосфиновых и фосфорных кислот методом ЯМР спектроскопии***

Уровень образования: бакалавриат

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа: *СВ.5014.2016 «Химия»*

Научный руководитель: к.ф.-м.н. проф. кафедры Физической химии Института химии СПбГУ Толстой Петр Михайлович

Рецензент: д.ф.-м.н., зав.лаб. ЯМР Института химии университета Регенсбурга (Германия) Илья Григорьевич Шендерович

Санкт-Петербург

2020

**Оглавление**

1. **Введение3**
2. **Литературный обзор6**

2.1.Определение водородной связи6

2.2.Геометрия водородной связи7

2.3.Энергия водородной связи9

2.4.Спектральные характеристики водородной связи14

2.4.1.ИК спектроскопия14

2.4.2.ЯМР спектроскопия16

2.5.Растворители20

2.6.H/D изотопные эффекты21

2.6.1.Влияние H/D изотопных эффектов на геометрию водородной связи21

2.6.2.Геометрические H/D изотопные эффекты в системах с несколькими водородными связями23

2.6.3.Спектральные H/D изотопные эффекты в системах с несколькими водородными связями25

2.7.Спектры ЯМР и водородная связь в самоассоциатах фосфорсодержащих кислот26

2.8.Протонпроводящие мембраны30

**3.Материалы и методы32**

3.1.Синтез смеси фреонов CDF3/CDF2Cl32

3.2.Методика приготовления образцов33

3.2.1.Приготовление соли (C6H5O)2POO−(C2H5)4N+ 33

3.2.2.Приготовление солей (C6H5)2POO−(C2H5)4N+ 34

3.2.3.Приготовление самоассоциатов 34

3.2.4.Приготовление смешанных самоассоциатов 34

3.2.5.Приготовление образцов для ЯМР измерений 35

3.3.ЯМР измерения35

3.4.Методика определения степени дейтерирования35

3.5.Квантово-химические расчеты39

**4.Обсуждения результатов41**

4.1.Самоассоциаты (C6H5O)2POOH кислоты41

4.2.Гетерокомплексы (C6H5O)2POOH и (C6H5)2POOH кислот 43

4.3. Анионные комплексы дифенифосфиновой (C6H5)2POOH кислоты 46

4.4. Анионные комплексы дифенифосфорной (C6H5О)2POOH кислоты 51

4.5. Изучение гомосопряженных анионов с помощью квантово-химических расчетов54

4.5.1.Комплексы 1:1 Н2РООН 55

4.5.2.Комплексы 1:2 Н2РООН 58

4.5.3.Комплексы 1:3 Н2РООН 60

4.5.4.Комплексы диметилфосфновой кислоты (СН3)2РООН 63

**5.Выводы64**

**6.Список литературы65**

##### Введение

Водородная связь – это взаимодействие между атомом водорода молекулы или молекулярного фрагмента A–H, в котором A является более электроотрицательным, чем водород, и атомом или группой атомов (B) в той же или другой молекуле [[1](#defining)].Такие структуры встречаются в большом количестве соединений, являются причиной многих свойств веществ. Так, водородные связи стабилизируют вторичную структуру белков (α-спирали и β-листы) [[2](#koltun)], образуют двойную спираль ДНК, соединяя комплементарные основания, образуют прочную тройную спираль коллагена [[3](#jeffrey)]. Водородные связи также встречаются в кристаллах, участвуют в самосборке супрамолекулярных структур. Такие взаимодействия играют важную роль в стабилизации полмерных материалов, таких как целлюлоза, нейлон [[4](#zhang)]. Помимо этого, водородные связи являются причиной особых свойств воды и некоторых растворов. Комплексы с водородной связью являются объектами большого числа современных исследований. С каждым годом растет число публикаций, посвященных как самой водородной связи [[5](#gilli), [6](#grabowski)], так и процессам перехода протона [[7](#hynes), [8](#antonov)].

В образовании водородной связи участвуют протондонорная и протонакцепторная группы. Среди органических соединений самыми распространенными донорами протона являются молекулы, содержащие группы OH, NH, SH, FH, а самыми распространенными акцепторами протона выступают электроотрицательные атомы О, N, F с одной или несколькими локализованными неподеленными парами. При этом многие функциональные группы могут выступать одновременно и донором, и акцептором протона. Самыми известными примерами таких групп служат карбоновые кислоты, где карбоксильная группа -COOH играет роль донора и акцептора, и фосфорсодержащие кислоты с участием групп -POOH (фосфиновые, фосфоновые, фосфорные кислоты). Существует работs, посвященныt изучению электронейтральных и анионных (гомосопряженных) самоассоциатов различных карбоновых кислот [[9](#arno), [10](#tolstoy2004)]. Однако, аналогичные комплексы с участием группы POOH, в том числе гетерокомплексы (или смешанные самоассоциаты) – комплексы, образованные различными кислотами –остаются малоизученными [[11](#molecules)].

Водородные связи между фосфиновыми или фосфатными фрагментами – основной тип межмолекулярных взаимодействий в целом классе протонпроводящих материалов (протонпроводящих мембран). Их использование связано с особыми свойствами данных комплексов, а именно: способности образовывать разветвленные цепи взаимодействующих водородных связей, высокой геометрической мобильности и высокой прочности водородных связей, т.е. пологих потенциальных кривых   
и невысоких энергетических барьеров перехода протона [[12](#pem), [13](#winter_pem), [14](#hickner_pem)].

Механизм перехода протона и свойства (геометрия, прочность) отдельных водородных связей в протонпроводящих полимерных мембранах на основе групп -POOH остаются малоизученными. Прямые кристаллографические данные о структуре водородных связей недоступны из-за отсутствия в структуре материалов дальнего порядка и из-за того, что положения легких атомов плохо определяются в рентгеноструктурном анализе. В результате, основным источником информации о водородных связях в таких системах являются спектральные методы, которые дают информацию о геометрии и энергиях водородных связей. Такие параметры, как колебательные частоты, частоты электронных переходов, химические сдвиги и интенсивности линий, характеризуют межмолекулярные взаимодействия [[15](#iogansen), [16](#kumar), [17](#siskos), [18](#tupikina2018)]. В частности, подробно применение спектроскопии ЯМР для изучения водородного связывания описывается в разделе 2.4.2.

Данная работа посвящена изучению водородной связи и перехода протона в самоассоциатах фосфиновых и фосфорных кислот методом ЯМР спектроскопии. Объектами исследования являются гипофосфорная H2POOH (**1**), диметифосфиновая (CH3)2POOH (**2**), а также дифенилфосфиновая (C5H6)2POOH (**3**) и дифенилфосфорная (C5H6O)2POOH (**4**) кислоты.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 1. Кислоты, исследовавшиеся в рамках данной работы.

В рамках данной работы изучались анионные комплексы состава 1:1 (**5**), 1:2 (**6**) и 1:3 (**7**), а также циклические димеры (**8**) и тримеры (**9**) фосфорсодержащих кислот (Рис. 2).

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | |  | |

Рис. 2. Комплексы кислот, где R = H-, Me- (СН3-), Ph- (С6Н5-), PhO- (С6Н5О-).

В качестве противоиона при синтезе анионных комплексов использовался тетраэтиламмоний (**10**) (Рис. 3).

**Комплекс 1:3**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | |  | |

Рис. 3. Структура катиона тетраэтиламмония.

Комплексы **5**–**9** изучались при помощи низкотемпературной ЯМР спектроскопии на ядрах 1H и 31P, в растворе в смеси дейтерированных сжиженных газов-фреонов CDF3/CDF2Cl, а также моделировались с использованием квантово-химических расчетов по методу DFT. В рамках данной работы решались следующие задачи:

1. Изучить спектральные характеристики водородной связи, а именно величины химических сдвигов *δ*1H и *δ*31P с помощью ЯМР спектроскопии;
2. Проанализировать геометрию и динамику водородной связи, химические сдвиги, переход протона на основании квантово-химических расчетов;
3. Произвести корреляцию экспериментальных и расчетных спектроскопических и геометрических данных для выяснения влияния геометрии и динамики водородного связывания на 1H и 31P спектры ЯМР.
4. **Литературный обзор**

##### Определение водородной связи

Водородная связь возникает между молекулами, имеющими протонодонорную (A–H) и протоноакцепторную группы. Классически H-связь обозначают как A–H···B. В качестве акцептора протона выступает область, богатая электронной плотностью (атом F, N, C, O, P и т.д.). Это может быть свободный атом B или молекулярный фрагмент B–C (неподеленная пара на B, π-система). Если донор протона и его акцептор принадлежат одной молекуле, то такая связь называется внутримолекулярной, а если разным – межмолекулярной.

Во многих электрически нейтральных молекулах распределение заряда очень неравномерное, имеются области с высокой электронной плотностью и наоборот, области, в которых поле ядра слабо экранируется электронным облаком. Последний случай характерен для атома водорода, связанного с электроотрицательными атомами F, O, N, Cl. В таких молекулах электронное облако значительно смещено в сторону более электроотрицательного атома. Вокруг протона концентрируется избыточный положительный заряд. При взаимодействии такого протона с атомом В другой молекулы образуется водородную связь R’A–Н⋅⋅⋅BR’’. Молекулу R’AH называют донором протона, молекулу BR’’ - акцептором протона в водородной связи (R’ и R’’ – радикалы). Прочность комплекса R’AH⋅⋅⋅BR’’ может лежать в широком интервале энергий, от единиц до сотни и более кДж/моль.

Роль протоноакцепторного центра в атоме В чаще всего играет неподеленная электронная пара. Самые распространенные протоноакцепторы – соединения трёхвалентного азота, который за счет неподеленной пары может образовать одну водородную связь, и кислорода, обладающего двумя неподеленными парами и способного образовать две водородные связи. В этих соединениях электронная плотность неподелённой пары концентрируется в направлениях, составляющих определенные углы с валентными связями (тетраэдрические 109.5° в соединениях с одиночными связями как NR3, OR2; 120°в соединениях с двойными связями R=N-R, C=O; 180o в соединениях с тройными связями RС≡N), и, таким образом, центр электронной плотности неподеленной пары в большинстве случаев не совпадает с ядром.

В состав многих молекул-доноров протона RАН входят и протоноакцепторные атомы, прежде всего это может быть сам атом А или другие атомы в радикале R. Это может приводить к ассоциации таких молекул с образованием димеров, тримеров и более сложных агрегатов [[19](#limbach_tautomerism)].

Простейшая водородная связь образована одной донорной группой и одной акцепторной. Водородная связь также может включать более одного донора или акцептора. В этом случае говорят об образовании бифуркатных взаимодействий, где одна молекула донора может взаимодействовать с двумя молекулами акцептора [[20](#rozas_bifurc)]. Иногда бифуркатной водородной связью называют и случай, когда один атом-акцептор протона образует две и более водородные связи, например, комплексы вида N–H⋅⋅⋅O⋅⋅⋅H–N, встречающиеся в α-спиралях белков, или комплексы с центральным галоген-анионом [[21](#schenderovich_2002), [22](#denisov2017)] Также могут образовываться трифуркатные водородные связи, в которых один атом водорода одновременно образует водородные связи с тремя акцепторами, образуя тетраэдр [[23](#keutsch)]

##### Геометрия водородной связи

Геометрия водородной связи AHB определяется взаимным расположением трех атомов, т.е. может быть задана двумя расстояниями и одним углом. Наиболее прочные водородные связи линейны [[1](#defining)], так что во многих практически важных случаях достаточно задания только двух межатомных расстояний. Например, водородная связь A-H⋅⋅⋅B характеризуется расстояниями *r1 = rAH* и *r2 = rHB.* Ранее было показано, что эти два расстояния взаимосвязаны: изменение одного расстояния, допустим A...Н, приводит к изменению расстояния Н...B в соответствии с корреляционными кривыми, характерными для всех комплексов в рамках каждой комбинации атомов A и B. В целом, при образовании и усилении водородной связи увеличивается расстояние *r*AH и уменьшается расстояние *r*HB, причем так, что их сумма (расстояние A…B) уменьшается. В литературе [[24](#steiner98)] предложена математическая модель, описывающая эти корреляционные кривые. Во-первых, вводятся параметры *p*1 и *p*2:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

где – расстояния в гипотетических свободных молекулах AH и HB, соответственно, а *b*1*, b*2 – аппроксимационные параметры, выбранные таким образом, что выполняется уравнение:

|  |  |
| --- | --- |
| *p*1 *+ p*2 = 1 | (2) |

В связи с видомуравнений (1, 2) параметры *p*1 и *p*2 были названы «порядками связи» [[25](#pauling)], хотя, строго говоря, это просто экспоненциально спадающие функции межатомного расстояния. Корреляция между расстояниями *r*1 и *r*2 подразумевает также корреляцию между их линейными комбинациями, т.н. координатами водородной связи и . Для линейной водородной связи *q*1обозначает расстояние от центра водородной связи до Н, *q*2 – расстояние между атомами А и В. Типичная кривая корреляции геометрии водородной связи представлена на рисунке 4.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 4. Корреляция геометрии водородной связи: зависимость параметра *q2* от *q1* [[26](#limbach2005)].

Видно, что в случае минимального расстояния *q*2 мостиковый протон находится в центре водородной связи (*q*1 = 0; или *q*1 ≈ 0 для случая гетероядерной водородной связи, т.е. когда A и B – атомы разных элементов). Такая водородная связь называется центрально-симметричной (квазисимметричной) и в ней отсутствует качественное различие между ковалентной и водородной связью, т.е. такую водородную связь можно отнести к трехцентровым четырехэлектронным взаимодействиям. Самым известным примером центрально-симметричной водородной связи является анион (FHF)– [[19](#schenderovich_2002), [20](#denisov2017), [27](#tupikina2017)], а также некоторые другие гомо-сопряженные анионы [[28](#jacs2000)], хотя вопрос о влиянии сольватной оболочки на симметрию водородных связей в растворе вызывает дискуссии [[29](#perrin2009), [30](#perrin2006), [31](#pylaeva2017)].

Простейшими методами анализа геометрии водородной связи являются методы рентгеновской дифракции и рассеяния нейтронов [[32](#steinerCHO), [33](#steiner), [34](#desiraju)].

При анализе структур молекулярных кристаллов за критерий образования водородной связи между протонодонорной и протоноакцепторной группами часто берут расстояние между тяжелыми атомами меньшее, чем сумма их ван-дер-Ваальсовых радиусов [[35](#batsanov2001), [36](#bondi)].

##### Энергия водородной связи

Энергия межмолекулярной водородной связи в комплексе *E*ВС определяется как разница энергии комплекса *E*комп и суммы энергий входящих в состав фрагментов *E*фр:

|  |  |
| --- | --- |
| *Е*ВС = *Е*комп – *Е*фр | (3) |

Существует классификация, в рамках которой межмолекулярные водородные связи делят на слабые (*Е*ВС < 10 кДж/моль), средние (*Е*ВС ≈ 10–30 кДж/моль), сильные (*Е*ВС > 30 кДж/моль) [[5](#gilli)]. Предельным случаем очень сильной связи считается ион (FHF)– (энергия образования из F– и HF в газовой фазе ~160 кДж/моль), в котором обе связи FH и HF эквивалентны [[27](#tupikina2017), [37](#klopper98)].

В качестве меры энергии внутримолекулярной водородной связи обычно принимают разность энергий двух конформеров, в одном из которых водородная связь отсутствует. Однако, бывают случаи, когда устойчивого конформера без внутримолекулярной водородной связи не существует, как, например, в 2,6- динитрофеноле или в орто-замещенных анилинах, и тогда приходится доопределять понятие энергии внутримолекулярной водородной связи на основе дополнительных критериев [[6](#grabowski)].

Прочность комплексов с водородной связью определяется как результат действия различных сил:

* энергия электростатического взаимодействия *E*э (между постоянными диполями)
* энергия поляризационного взаимодействия *E*п (между постоянным и индуцированным диполями)
* энергия дисперсионного взаимодействия *E*д (между мгновенным диполем и индуцированным диполем)
* энергия ковалентного взаимодействия, вызванного переносом заряда *E*з
* энергия обменных корреляционных эффектов, обусловленных кратковременным отталкиванием из-за перекрывания электронной плотности, *E*о

Вклад отдельных сил, упомянутых выше, варьируется в зависимости от того, какой донор и акцептор участвуют во взаимодействии. Таким образом, энергия складывается из следующих составляющих:

|  |  |
| --- | --- |
| *Е* = *E*э + *E*о + *E*п + *E*з + *E*д | (4) |

Энергия комплекса со слабой водородной связью определяется, прежде всего, суммой энергии электростатического взаимодействия и дисперсионной энергии *Е*э + *Е*д, и при малых *Е*э водородная связь фактически неотличима от Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. В водородных связях средней силы величина *Е*э растет и играет основную роль, но становится заметным также вклад энергии переноса заряда *Е*п, а роль *Е*д уменьшается. В энергии сильных связей увеличивается вклад делокализации электронов *Е*з, который становится особенно значительным в очень сильных водородных связях, существующих главным образом в ионных комплексах [[1](#defining)].

Энергию водородной связи можно оценивать как экспериментальными методами, так и расчетными. Теоретические методы позволяют рассчитывать различные характеристики молекул, будь то длины связей, валентные углы, заряды, электронные плотности, потенциалы на атомах и молекулах, энергетические параметры. Все расчетные методы изучения водородных связей можно разделить на статистические (молекулярная механика, молекулярная динамика, метод Монте-Карло) и квантово-химические (*ab initio,* DFT). Данные методы применяются как правило к системам в конденсированном состоянии, содержащим значительное число молекул, связанных множественными невалентными связями. Суть статистических расчетных методов в том, чтобы решить уравнения парных потенциалов взаимодействия между частицами, для решения которых используют методы и подходы механики, состоящие из способов оценки энергии молекул и их структурных и геометрических параметров на основе представлений, в которых электроны как частицы не исследуются. В молекулярной механике значения потенциальной энергии рассчитывают с использованием эмпирических функций, заданных для отдельных атомов. Функции определяют электронную плотность молекул, что позволяет оценивать их геометрические и структурные параметры, такие как межъядерные расстояния, углы и коэффициенты жёсткости связей. Таким образом, исследуя простые молекулы и определяя их параметры, молекулярная механика позволяет предсказывать свойства сложных супрамолекулярных систем. Простейшие модели молекулярной механики основаны на разделении внутренней энергии системы на вклады от отдельных геометрических конфигураций ядер и молекул в целом [[38](#fenu), [39](#simkin)]. В свою очередь, моделирование свойств систем методами Монте-Карло и молекулярной динамики основаны на стохастических процессах, в которых различные состояния системы определяются как усредненные по положениям и колебаниям молекул. Метод молекулярной динамики состоит в решении уравнений движения Ньютона для всех частиц системы, причем расчеты повторяются итеративно до достижения системой состояния равновесия. При этом средняя кинетическая энергия системы остается примерно постоянной, а распределение частиц по скоростям подчиняется закону Максвелла. Таким образом, возможно вычислить внутреннюю энергию системы путем усреднения полной энергии по времени. Считается, что полная энергия изучаемого ансамбля молекул есть сумма парных энергий взаимодействия [[40](#wud)].

Другими расчетными методами являются квантово-химические расчеты, основанные на решении уравнения Шредингера. Прямое решение уравнения Шредингера возможно для простейших систем, таких как атом водорода, гелия. Для многоэлектронных систем используются расчеты, основанные на приближении Борна-Оппенгеймера [[41](#mayer_HFmethod)]

Главный недостаток метода HF заключается в том, что он рассматривает электроны так, как если бы они двигались независимо друг от друга; другими словами, он пренебрегает электронной корреляцией. По этой причине эффективность и простота метода HF компенсируются низкой точностью и скоростью расчетов. Таким образом, HF в настоящее время в основном используется лишь в качестве отправной точки для более сложных *ab initio* квантово-химических подходов, таких как связанные кластерные или конфигурационные методы взаимодействия, которые обеспечивают различные способы восстановления корреляции, отсутствующей в HF, и аппроксимации точной волновой функции. К сожалению, использование новых усовершенствованных методов обычно представляет трудность в применении из-за высоких вычислительных требований для молекул, содержащих более 20 атомов.

В рамках Теории функционала плотности (DFT) решаются как неточность метода Хартри-Фока, так и высокие вычислительные требования новых методов. В то время как волновая функция *N*-электронной системы (*N* – число электронов) зависит от 3n переменных (три пространственные переменные для каждого из *N* электронов), плотность является функцией только трех переменных и является более простой величиной. Современная DFT опирается на две теоремы Хоэнберга и Кона [[42](#hohenberg), [43](#kohn)]. Первая теорема гласит, что электронная плотность основного состояния однозначно определяет электронную волновую функцию и, следовательно, все свойства основного состояния электронной системы. Вторая теорема устанавливает, что энергия распределения электронов может быть описана как функционал электронной плотности, и этот функционал является минимальным для основного состояниясистемы. Таким образом, задача решения многоэлектронного уравнения Шредингера обходится стороной, и теперь задача сводится к минимизации функционала плотности. Электронная корреляция включена в методы DFT косвенным образом: для описания нескольких взаимодействующих электронов используется формализм Кона-Шема и проблема сводится к задаче о независимых частицах, которые движутся в некотором эффективном потенциале, учитывающем обменное взаимодействие и электронные корреляции [[44](#gross)]. Форма функционала кинетической энергии такой системы точно известна, и единственным неизвестным является обменно-корреляционный функционал.

Основная проблема DFT заключается в том, что точные функционалы для обмена и корреляции неизвестны, за исключением свободного электронного газа. Однако существует множество приближений, позволяющих вычислять молекулярные свойства с различной степенью точности. Наиболее фундаментальным и простым приближением является приближение локальной плотности (LDA), в котором энергия системы зависит только от электронной плотностив точке, где оценивается функционал. LDA, которое в сущности предполагает, что плотность соответствует плотности однородного электронного газа, оказался улучшением по сравнению с HF. В методе DFT с приближением LDA полная энергия системы определяется как сумма кинетической, потенциальной и обменной. Для однородного электронного газа каждое из этих слагаемых однозначно определяется через электронную плотность. LDA нашло применение в физике твердого тела для интерпретации электронных и магнитных взаимодействий в полупроводниковых материалах. Другими приближениями являются функционалы, принадлежащие так называемому обобщенному градиентному приближению (GGA), которое включает в себя зависимость энергии не только от электронной плотности, но и от ее градиента, что позволяет лучше описать неоднородную природу молекулярных плотностей. Функционалы GGA, такие как BP86 или PBE дают хорошие результаты, особенно для структурных параметров, но часто менее точны для других свойств. Следующим крупным шагом в развитии DFT стало введение гибридных функционалов, в которых учитываются и приближение GGA, и метод Хартри-Фока. Наиболее часто используется функционал B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr).

В рамках теории функционала плотности используют различные функционалы: Бекке-Ли-Янга-Парра (B3LYP), Пердью-Ванга (PW91), Пердью-Бёрке-Эрнцерхофа (PBE) и т.д. [[45](#maylis)]. DFT учитывает энергетические параметры отдельно взятых молекул в молекулярных комплексах, но не учитывает энергию их взаимодействия. Значения самой энергии водородной связи незначительны относительно энергии молекул, поэтому необходимо проводить дополнительные расчёты погрешностей, связанных с суперпозицией базисных рядов (BSSE).

Другой способ оценки прочности связи основан на теории QTAIM [[46](#bader)]. Квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM) – это модель электронных систем молекулярных и конденсированных веществ (таких как кристаллы), в которых основные объекты молекулярной структуры – атомы и связи – являются естественными выражениями наблюдаемой функции распределения электронной плотности системы. Распределение электронной плотности молекулы – это распределение вероятностей, которое описывает усредненный способ распределения электронного заряда в реальном пространстве в поле притяжения, создаваемом ядрами. Согласно QTAIM, молекулярная структура является суммой стационарных точек электронной плотности вместе с градиентными траекториями электронной плотности, которые начинаются и заканчиваются в этих точках. Применяется для расчета топологических параметров распределений электронной плотности, для описания геометрии кристаллов с короткими расстояниями между соседними молекулами.

Поиск структур переходных состояний является сложной задачей. Отличие нахождения переходного состояния от оптимизации геометрии заключается в том, что целью теперь является не нахождение минимума на поверхности потенциальной энергии, а седловая точка. Как только эта точка найдена и вычислена ее энергия, можно изучать энергетические барьеры и механизмы реакции. Существует два способа расчетов переходного состояния: QST2 и QST3. В первом случае задаются две геометрии: исходная и конечная. Геометрию промежуточного (переходного) состояния программа определяет самостоятельно. В случае QST3 необходимо после задания двух крайних геометрий задать геометрию предполагаемого промежуточного состояния. Программа в свою очередь находит наиболее близкие решения к данной геометрии [[47](#gaussian)].

Среди экспериментальных методов определения энергии водородной связи чаще всего используется калориметрия [[48](#sedov)]. Например, прочность водородной связи воды (растворителя) (S) с растворенным веществом (А) может быть охарактеризована стандартной энергией Гиббса связывания *∆*HB*G*A/S. Величина *∆*HB*G*A/S связана с числом свободных несвязанных молекул (групп) *α*, а также с эффективной константой комплексообразования с растворителем *K*, через следующее уравнение:

|  |  |
| --- | --- |
| ∆HB*G*A/S = RTln*α*A/S = −RT ln(1 + *K*) | (5) |

Эта энергия *∆*HB*G*A/S входит в суммарную энергию Гиббса гидратации и энергию Гиббса дегидратации.

Термодинамические методы изучения водородных связей применяются для оценки энтальпий образования водородосвязанных комплексов. Так, например, исследуются комплексы с водородной связью, которая возникает в результате взаимодействия растворяемого вещества-протонодонора с растворителем-протоноакцепотором. Можно определить энтальпию специфического взаимодействия, которая связана с энтальпией реакции комплексообразования () данным соотношением:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

где γ– степень закомплексованности растворяемого вещества (А) в растворителе (S).

Помимо этого, можно определять энтальпию сольватации. Величина энтальпии сольватации соединения А в растворе S () равна разности между измеряемой энтальпией растворения вещества А в растворителе S ) и энтальпией парообразования А ( ):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

##### То есть энтальпию сольватации можно выразить через сумму энтальпий неспецифического взаимодействия и энтальпий специфического взаимодействия (8):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

##### Другой способ определения энтальпий водородной связи из энтальпий сольватации основан на применении линейных соотношений между термодинамическими параметрами сольватации широкого круга органических неэлектролитов с их структурными характеристиками [[49](#solomonov)].

##### Спектральные характеристики водородной связи

##### ИК спектроскопия

При образовании и росте прочности межмолекулярной или внутримолекулярной водородной связи частота валентного колебания протонодонорной группы Х–Н как правило уменьшается (соответствующая полоса смещается в красную область на спектре), частота деформационного колебания, наоборот, увеличивается, а также появляются новые низкочастотные колебания водородной связи, связанные с движением донорной и акцепторной групп друг относительно друга. При этом интенсивность и ширина полосы валентного колебания группы X–H увеличиваются [[50](#rundle), [51](#melikova)].

Так, частоты валентных колебаний групп OH и NH, вовлеченных в образование слабых водородных связей, наблюдаются в области 3200–3700 см–1 и сдвигаются в область 2000–1000 см–1 при образовании очень прочных водородных связей [[51](#melikova)].

Для димеров карбоновых кислот характерна очень широкая интенсивная полоса валентных колебаний связи О–Н в области 3300–2000 см–1. Тонкая структура со стороны низкочастотного края широкой полосы О–Н обусловлена обертонами и составными частотами основных полос, проявляющихся при более низких частотах.

Помимо этого, в работе [[52](#legon)] было показано, что частоты (силовые постоянные) низкочастотных колебаний полос связаны с прочностью данных комплексов. Также частоты деформационных колебаний связаны с геометрией водородной связи [[53](#howard)].

Прочность водородной связи и положение колебательных полос зависят от акцептора водородной связи (см. пример для колебательной частоты группы OD на Рис. 5). Чем длиннее водородная связь (чем слабее акцептор), тем выше частота валентного колебания протонодонорной группы и наоборот [[54](#engen), [55](#mikenda)].

|  |
| --- |
|  |

Рис. 5. Корреляция частоты валентного колебания группы OD с длиной водородного мостика для акцепторов протона разных типов [[55](#mikenda)].

В работе [[56](#barrow)] изучались таутомеры карбоновых кислот: водородносвязанный комплекс, находящийся в равновесии с ионной парой. Было доказано, что частота продольных колебаний С=О группы зависит от наличия водородной связи. Так, при переходе от водородносвязанного комплекса к ионной паре происходит смещение полосы поглощения в сторону увеличения длин волн.

ИК спектроскопия также весьма информативна при изучении комплексообразования и самоассоциации фосфиновых кислот. Так, в работах [[57](#asfin2002), [58](#asfinPJC)] самоассоциаты фосфиновых кислот изучались в газовой фазе при температуре 400–650 K. Авторы наблюдали широкую полосу поглощения в области 3600–900 см–1, которую отнесли к валентным колебаниям ν(OH) очень сильно связанного циклического димера по характерной ABC-структуре полосы ν(OH). Энергии водородных связей оценивались по температурной зависимости констант равновесия димеризации, определявшихся, в свою очередь, по относительным интенсивностям полос мономеров и самоассоциатов кислоты. Установлено, что значения, полученные для фосфиновых кислот (CH2Cl)2POOH и (C6H5)2POOH, лежат в диапазоне 25–50 ккал/моль на димер. В работе [[58](#asfinPJC)] авторы исследовали самоассоциаты фосфорных кислот с помощью ИК спектроскопии в кристалле при низких температурах (90 – 300 K) и в газовой фазе при высоких температурах (400 – 600 K). При переходе от кристалла к газовой фазе было обнаружено перераспределение интенсивности в колебательной полосе OH от низкочастотной области к высокочастотной, но в целом структура полосы осталась такой же, что было интерпретировано как сохранение структуры циклических димеров и в кристалле и и в газовой фазе.

##### ЯМР спектроскопия

В спектроскопии ЯМР главным маркером водородного связывания является увеличение протонного химического сдвига δ1H [[59](#tupikina2019), [60](#limbach2009)]. В водородосвязанных комплексах мостиковые протоны групп OH, NH и FH резонируют на химических сдвигах в диапазоне от 0 до 20 м.д. При образовании водородного связи и ее укорочении сигнал мостикового протона смещается в более слабое поле (к более высоким частотам). Связано это с тем, что диамагнитный вклад в экранирование протонов является доминирующим, а поэтому существует прямая связь между электронной плотностью на наблюдаемом атоме водорода и константой экранирования: чем выше электронная плотность, тем больше константа экранирования, и тем больше смещается сигнал в сильное поле.

Протонный химический сдвиг непосредственно связан с геометрией водородной связи. Так, в работе [[60](#limbach2009)] на основе квантово-химических расчетов авторы связали уже упоминавшийся параметры *q*1 (Рис. 6) и *q*2 (Рис. 7) водородной связи с величиной протонного химического сдвига. На Рис. 6, 7 проиллюстрированы зависимости рассчитанных химических сдвигов 1Н в протонированном димере воды (т.н. катион Цунделя) H5O2+ и в водных кластерах (H2O)*n*, *n* = 2−16 от геометрических параметров *q*1 и *q*2 соответственно.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 6. Корреляция *δ*1H с *q*1. Кривая 1 показывает классическую равновесную геометрию водородной связи. Кривая 2 показывает исправленную равновесную геометрию водородной связи. Кривая 3: литературные значения [[60](#limbach2009)].

|  |
| --- |
|  |

Рис. 7. Корреляция *δ*1H с *q*2. Кривая 4 показывает классическую равновесную геометрию водородной связи. Кривая 5 показывает результаты расчетов для классического катиона Цунделя. [[60](#limbach2009)].

На рис. 6 и 7 представлены расчетные данные геометрии водородной связи. Теоретические зависимости хорошо выполняются экспериментально (Рис. 8). Продемонстрировано изменение химического сдвига в зависимости от того, как меняется координата водородной связи. Максимальное значение *δ*1H достигается тогда, когда *r*1*= r*2 *(q*1 *= 0)*, то есть когда протон находится на одинаковом расстоянии между донорной и акцепторной группами.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 8. Зависимость *δ*1Hот *q*1*,* при комнатной температуре 298 K, где закрашенные круги: алифатические ОН-группы; выколотые квадраты: ОН-группы, связанные с ненасыщенным углеродом, например, карбоновыми кислотами, фенолами и т. д.; пунктирные кривые 1-4 были рассчитаны с использованием уравнений (9, 10). Линия 5 представляет собой химический сдвиг димера протонированной воды в растворе. Линия 6 представляет собой нижнюю границу максимального химического сдвига по экспериментальным данным.

Для определения геометрии водородной связи в исследуемых соединения авторы использовали уравнения:

|  |  |
| --- | --- |
| для XCR2 – OH | (9) |
| для = CR – OH. | (10) |

О связи прочности водородной связи и протонного химического сдвига были следующие исследования [[59](#tupikina2019), [60](#limbach2009)]. Суть в том, что чем прочнее водородное связывание, тем сигнал протонного химического сдвига находится в более слабом поле.

Изучать свойства водородной связи можно и по спектральным ЯМР характеристикам других атомов 19F [[21](#schenderovich_2002)], 15N [[61](#shen2003)], 13C [[62](#tolstoy2010)].

Одним из потенциально информативных магнитно-активных ядер является 31P. Это ядро удобно для исследования тем, что у него 100%-ое изотопное содержание, высокое гиромагнитное отношение (17.235 MHz·T‒1), а спиновое квантовое число равняется ½ [[63](#Quin), [64](#kuehl)]. Диапазон химических сдвигов δ31Р широкий, порядка 2000 м.д., и зависит от химического строения фосфорсодержащих соединений [[65](#latypov)]. В водородосвязанных комплексах с участием групп -POOH ядро 31P находится в непосредственной близости от водородного мостика и можно ожидать высокой чувствительности химического сдвига 31P к геометрии водородной связи. Несмотря на это, в настоящий момент в литературе имеется только достаточно фрагментарная информация об определении свойств невалентных взаимодействий, в частности водородных связей, по спектрам 31Р [[66](#zheng), [67](#al70), [68](#mayer71), [69](#chernyshov), [70](#tupikina2018moiety)].

* 1. **Растворители**

Относительно короткое временя жизни водородосвязанных комплексов на спектрах ЯМР, зарегистрированных в стандартных условиях, как правило, приводит к сигналам, усредненным за счет процессов протонного и молекулярного обмена. Таким образом, для регистрации истинных ЯМР-параметров отдельных комплексов требуется сдвинуть равновесие в сторону комплексообразования, что можно сделать изменением концентрации или температуры. Последний подход использован в данной работе и будет описан ниже в разделе (3).

Наблюдение на спектрах ЯМР разрешенных сигналов комплексов с водородной связью разного стехиометрического и изотопного состава, как правило, затруднено тем, что за счет быстрых в шкале времен ЯМР процессов молекулярного и протонного обмена сигналы усредняются. Одним из способов увеличения времени жизни комплексов и замедления обменных процессов является понижение температуры эксперимента.

Среди низкотемпературных растворителей особое место занимают сжиженные дейтерированные газы-фреоны (CDF3/CDF2Cl/CDFCl2), использованные во многих работах, перечисленных в предыдущих разделах (см., например, [[72](#lera2018), [73](#lera2019)]). Преимуществами фреонов является достаточная химическая инертность, низкая температура замерзания (<100 K), низкая вязкость при температурах вплоть до температуры замерзания и хорошая способность растворять многие органические кислоты, основания и их комплексы.

На рисунке 9 показаны, соответственно 1H, 2H и 13C спектры ЯМР смеси фреонов CDF3/CDF2Cl (с небольшой примесью CDFCl2). Как видно из спектров, спектральная прозрачность растворителя пригодна для исследования систем с водородной связью, сигналы мостиковых протонов которых обычно расположены в низкопольной области 1Н спектра ЯМР (12–21 м.д.).

|  |
| --- |
|  |

|  |  |
| --- | --- |
|  | |
|  |

Рис. 9. Спектры 1H, 2H, и 13C ЯМР спектры смеси фреонов CDF2Cl/CDF3 при комнатной температуре.

##### H/D изотопные эффекты

##### Влияние H/D изотопных эффектов на геометрию водородной связи

Замена водорода H на дейтерий D в несимметричном водородном мостике приводит к измерению геометрии комплекса: величины *q*1 (по модулю) и *q*2 увеличиваются. В случае центрально-симметричного комплекса величина *q1* = 0 не изменяется, а величина *q*2, наоборот, уменьшается (т.н. аномальный эффект Уббелоде [[74](#ubbelohde)]). Эти эффекты связаны с ангармоничностью потенциала для движения мостиковых частиц и с наличием у них нулевых колебаний. В предположении отсутствия изотопного эффекта на величине *q*2 потенциальные кривые для H и D одинаковые. Ангармоничность одно- и двуямных потенциалов для движения мостиковых частиц в водородосвязанных системах приводит к несовпадению усредненных положений и равновесных положений протона. На рис. 10 изображены одномерные потенциалы водорода для последовательности конфигураций, где равновесное положение смещается от донора к акцептору [[26](#limbach2005)]. Случаи, обозначенные на рисунке буквами A, B, E, F отражают конфигурации с асимметричным одноямным потенциалом. Случай C – симметричный двуямный потенциал. Для всех случаев показаны квадраты волновых функций нижнего колебательного уровня, где вертикальная черта соответствует среднему положению протона ⟨*q1*⟩L = *q1*L, L = H, D, различающемуся для протона и дейтрона, что лежит в основе «геометрического» H/D изотопного эффекта. Этот эффект увеличивается для сильных водородных связей (случаи B и E). В том случае, если конфигурационные пары A и F (или B и E, или A и E) представляют собой стабильные прототропные таутомеры, которые могут превращаться друг в друга при переходе мостикового протона или дейтрона, то возникает также H/D изотопный эффект на константе равновесия между таутомерами.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 10. Колебательные волновые функции распределения плотности изотопов водорода в несимметричных водородных связях разной прочности [[26](#limbach2005)].

Чтобы учесть нулевые колебания и результирующую разницу в геометрии водородных связей с участием протона и дейтрона было предложено [[26](#limbach2005)] модифицировать уравнения (1), справедливые только для равновесных геометрий с минимальной потенциальной энергией. Вместо порядков связи *p*1 и *p*2 вводятся изотоп-зависимые порядки связи и , L = H, D, согласно следующим уравнениям:

|  |  |
| --- | --- |
| *,* L = H, D | (11)  (12) |

где параметры *c*L и *d*L а также значения степеней *f* и *g* являются эмпирическими аппроксимационными параметрами. Слагаемые описывают насколько исправленные геометрии AHB и ADB смещены вдоль по корреляционной кривой *q*2(*q*1), по сравнению со значением без учета поправок. Слагаемые задают ход кривой *q*2(*q*1), отличный от заданного уравнениями (1) и (2), в частности, определяют большее значение величины *q*2 в минимуме (при *q*1 = 0). Если *d*H *= d*D *=* 0, то корреляционные линии для AHB и ADB совпадают. Корреляционные кривые *q*2*(q*1*)* с учетом поправочных коэффициентов показаны на Рисунке 11 снизу.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 11. Геометрические корреляции водородных связей с учетом поправок, заданных уравнениями (11, 12). Сплошная линия соответствует уравнениям (1) и (2) без учета поправок [[26](#limbach2005)].

При такой модификации сумма изотоп-зависимых порядков связи характеризуются неравенством (13):

|  |  |
| --- | --- |
| , L = H, D | (13) |

также изображенным графически на Рисунке 11 сверху как функция *q*1. Отклонение суммы изотоп-зависимых порядков связи от единицы хорошо выражено в области сильной водородной связи (*q*1 ≈ 0); причем уменьшение суммы сильнее проявляется для D, чем для H.

С помощью уравнений (14) можно определить так называемый первичный геометрический H/D изотопный эффект

|  |  |
| --- | --- |
| ∆*q*1 = *q*1D – *q*1H | (14) |

показывающий изменение положения мостиковой частицы в водородном мостике, а также вторичный геометрический H/D изотопный эффект (эффект Уббелоде), показывающий изменение общей длины водородной связи

|  |  |
| --- | --- |
| ∆*q*2 = *q*2D – *q*2H | (15) |

Для наглядности на Рисунке 11 величины геометрических H/D изотопных эффектов для водородных связей с одноямным потенциалом показаны в виде пары точек, соединенных линиями: незакрашенный символ соответствует геометрии водородной связи AHB, а закрашенный – геометрии водородной связи ADB. Иными словами, сдвиг точки по горизонтали – это первичный геометрических изотопный эффект ∆*q*1, а сдвиг точки по вертикали – эффект Уббелоде ∆*q*2. Видно, что за исключением центрально-симметричных комплексов дейтерон всегда находится дальше от центра водородной связи, чем протон, а величина *q*2 при дейтерировании всегда увеличивается.

##### Геометрические H/D изотопные эффекты в системах с несколькими водородными связями

В комплексах с несколькими взаимодействующими водородными связями также наблюдаются H/D изотопные эффекты. При замене протона на дейтрон в одной из водородных связей ее геометрия изменяется в соответствии с закономерностями, описанными в предыдущем разделе: водородная связь удлиняется (ослабляется). Это приводит к изменению геометрии соседней (недейтерированной) водородной связи. Такие геометрические изотопные эффекты называются «вицинальными». В зависимости от знака изменения *q*1 (или *q*2) можно выделить кооперативные и антикооперативные связи. В случае кооперативного взаимодействия удлинение (ослабление) одной водородной связи вызывает удлинение (ослабление) соседней. В случае антикооперативного взаимодействия соседняя связь, наоборот, укорачивается (становится более прочной).

Примером кооперативного взаимодействия являются водородные связи в циклическом димере уксусной кислоты (Рис. 12), геометрические изотопные эффекты в котором были рассмотрены в работе [[11](#tolstoy2004)]. Как видно на изображении, при дейтерировании сокращение расстояния *r1* в одной водородной связи приводит к сокращению длины связи OH в другой связи. При этом величины *r*2 растут для обеих водородных связей.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 12. Кооперативное взаимодействие в димерах уксусной кислоты [[11](#tolstoy2004)].

Примером антикооперативного взаимодействия являются гомосопряженный анионный комплекс уксусной кислоты состава 2:1, структура которого схематически показана на Рис. 13 [[11](#tolstoy2004)]. При антикооперативном взаимодействии происходит конкуренция двух доноров протона за электронную плотность центрального аниона. Поэтому, когда одна водородная связь удлиняется (ослабевает) при дейтерировании, электронная плотность на центральном анионе возрастает, и соседняя водородная связь укорачивается (становится более прочной).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 13. Антикооперативное взаимодействие в анионном комплексе 2:1 уксусной кислоты [[11](#tolstoy2004)].

##### Спектральные H/D изотопные эффекты в системах с несколькими водородными связями

Удобным способом изучения вицинальных H/D изотопных эффектов является ЯМР спектроскопия. В данном случае изменение геометрии водородной связи при дейтерировании соседней водородной связи проявляется в виде изменения химического сдвига мостикового протона, которое можно проинтерпретировать в терминах геометрии с помощью корреляций, описанных в разделе 2.4.2. В этом разделе приведены примеры спектров, на основе которых были сделаны выводы о геометрии и о типе взаимодействия водородных связей, изложенные в разделе 2.6.2.

В работе [[11](#tolstoy2004)] изучались комплексы – самоассоциаты и гомо-сопряженные анионы – уксусной кислоты методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР в растворе в апротонном полярном растворителе, смеси дейтерированных газов-фреонов CDF3/CDF2Cl. В этих условиях уксусная кислота самоассоциируется в циклические димеры. Это подтверждалось тем, что в недейтерированном образце наблюдался один сигнал мостикового протона в 1H спектре ЯМР и один сигнал карбоксильного атома углерода в спектрах 13C ЯМР. При частичном H/D замещении мостиковых протонов в спектрах наблюдались сигналы, принадлежащие HH, HD и DD изотопологам (в спектре 13С) и HH, HD изотопологам в спектре 1Н (см. отнесение сигналов на Рис. 14). Сдвиг протонного сигнала изотополога HD в сильное поле относительно исходного сигнала формы HH (δH(HD) – δH(HH) < 0; отрицательный вицинальный H/D изотопный эффект на химических сдвигах) означает, что данная водородная связь ослабла при дейтерировании соседней водородной связи, т.е. наблюдается их кооперативное взаимодействие.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 14. H/D изотопные эффекты при дейтерировании димера уксусной кислоты CH3COOH [[11](#tolstoy2004)].

В гомо-сопряженном анионе состава 2:1 (2 молекулы кислоты на 1 ацетат-анион; противоионом служил катион тетрабутиламмония) две водородные связи химически эквиваленты (Рис. 15а). В данном случае при частичном дейтерировании комплекcа наблюдался положительный вицинальный H/D изотопный эффект, δH(HD) – δH(HH) > 0 (Рис. 15б), что говорит об антикооперативном связывании.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 15. H/D изотопные эффекты при дейтерировании комплекса уксусной кислоты 2:1 (CH3COOН – CH3COO – CH3COOН) [[11](#tolstoy2004)].

* 1. **Спектры ЯМР и водородная связь в самоассоциатах фосфорсодержащих кислот**

Фосфорсодержащие кислоты имеют протонодонорную РОН группу и протоноакцепторную группу Р=О, поэтому они могут образовывать водородно-связанные системы в газовой фазе, жидкой и в кристаллах.

Водородные связи, образованные POOH группой в самоассоциатах фосфиновых кислот относятся к сильным межмолекулярным взаимодействиям. Так, в кристаллах такие молекулы формируют бесконечные цепи или циклические димеры, в которых расстояние О...О согласно данным рентгеноструктурного анализа лежит в интервале 2.40-2.55 Å [[75](#khaikinJMolStruct)]. Для кислоты (CH3)2POOH, изученной с помощью электронной дифракции в газовой фазе, также было доказано образование димеров, а также, что энергия димеризации составляет 22 ккал/моль [[58](#asfinPJC)]. Кроме того, в результате исследования [[76](#khaikinDokl)] было обнаружено с помощью ИК-спектроскопии, что при 300 K в газовой фазе равновесие в самоассоциатах кислот (CH3)2POOH, (CH2Cl)2POOH и (C6H5)2POOH сдвинуто в сторону образования димеров. При этом энергия димеризации составила 20–50 ккал/моль. В кристалле данные кислоты также образуют циклические димеры [[77](#fenske)] и цепеподобные структуры [[78](#ioannou)]. В некоторых полярных апротонных растворах доминирует образование циклических тримеров [[72](#lera2018), [73](#lera2019)].

В работе [[79](#detering)] исследовались самоассоциаты диметилфосфиновой (CH3)2POOH и диметилфосфорной (CH3O)2POOH кислот на основе низкотемпературных спектров ЯМР и вицинальных H/D изотопных эффектов на химических сдвигах. В 1H спектрах ЯМР недейтрированных образцов каждой из кислот авторы наблюдали появление двух сигналов, что говорило о сосуществовании комплексов двух типов. Было показано, что замещение протона на дейтрон приводит к сокращению ковалентной связи OD и удлинению (ослаблению) водородной связи ODO, по сравнению со связью OHO. Это приводит к ослаблению соседней O-H⋅⋅⋅O связи и смещению сигналов их протонов в сильное поле. Отрицательный вицинальный H/D изотопный эффект характерен для кооперативного взаимодействия (Рис. 16). По количеству новых сигналов, появившихся в результате дейтерирования, можно определить стехиометрию каждого из двух комплексов. Таким образом, было установлено, что один из сигналов относится к циклическому димеру – верхняя структура на рис. 16 – (изотопологи HH и HD), а второй – к циклическому тримеру – нижняя структура на рис. 16 – (изотопологи HH, HD и DD).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 16. H/D изотопные эффекты при дейтерировании димеров и тримеров диметилфосфорной кислоты (СН3О)2РООН в растворе CDF3/CDF2Cl (1:3) при 140 K [[79](#detering)].

Для анионных самоассоциатов кислот (гомосопряженных анионов) наблюдалась другая картина (Рис. 16). В спектрах было обнаружено два сигнала: сигнал в слабом поле был отнесен к формально симметричной водородной связи (OHO)– в гомосопряженном анионе состава 1:1 (верхняя структура на рис. 16), а сигнал в более сильном поле – к комплексу состава 2:1 (нижняя структура на рис. 16). Структуры комплексов также были подтверждены с помощью частичного дейтерирования. Так, при замене около 20% протонов на дейтроны интенсивность сигнала комплекса 1:1 уменьшилась, а рядом с сигналом для комплекса 2:1 (форма HH) появился новый сигнал, отнесенный к форме HD. Судя по положительному знаку вицинального H/D изотопного эффекта для комплекса 2:1 наблюдалось антикооперативное связывание: сигнал HD формы находился в более слабом поле, чем сигнал HH формы. Это подтверждает структуру комплекса, показанную на Рисунке 17: при взаимодействии с центральным анионом две водородные связи конкурируют друг с другом.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 17. H/D изотопные эффекты при дейтерировании диметилфосфорной кислоты (СН3О)2РООН и ее тетрабутиламмониевой соли в смеси растворителей CDF3/CDF2Cl при 140 K [[79](#detering)].

В работе [[72](#lera2018)] исследовали самоассоциаты диметилфосфиновой (CH3)2POOH, дифенилфосфорной (C6H5O)2POOH, фенилфосфиновой (C6H5H)POOH и бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислот с помощью низкотемпературной ЯМР спектроскопии в апротонных полярных растворителях фреонах. На Рис. 17 для примера показаны низкопольные части 1H спектров ЯМР растворов диметилфосфиновой кислоты, на которых были идентифицированы как сигналы циклических тримеров (в более слабом поле), так и сигналы циклических димеров (в более сильном поле). Единственный сигнал от HHD формы циклического тримера доказывает, что в таких системах происходит обратимый тройной вырожденный перенос протона; в противном случае было бы два индивидуальных сигнала. Абсолютные значения вицинальных изотопных эффектов порядка 0.2-0.3 м.д. указали на сильную кооперативность водородных связей в самоассоциатах (Рис. 18).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 18. Низкопольная часть 1Н ЯМР спектра растворов диметилфосфиновой кислоты в смеси фреонов CDF3/CDClF2 при 100 K [[72](#lera2018)].

Для самоассоциатов всех рассмотренных в работах [[72](#lera2018), [79](#detering)] фосфорных и фосфиновых кислот в растворе равновесие смещено в сторону тримеров, в которых образуются более прочные водородные связи (сигнал циклических тримеров находится в более слабом поле). Сравнивая этот результат с данными, опубликованными в [[76](#khaikinDokl)], можно предположить, что при высоких температурах в газовой фазе фосфиновые кислоты более склонны к образованию циклических димеров из-за энтропийного эффекта, в то время как при низких температурах в апротонных полярных растворителях (CDClF2/CDF3) они образуют циклические тримеры – доминирует энтальпийный вклад. Кроме того, авторы работы [[72](#lera2018)] предположили, что склонность к образованию тримеров в таких системах обусловлена следующим. Группа OPOH не является плоской и неподеленные пары кислорода группы Р=О лежат вне плоскости ОРО, что делает формирование плоских димеров менее предпочтительным. При образовании тримеров протондонорные и протонакцепторные группы способны образовать неплоское «кольцо» из трех почти линейных водородных связей, в которых ОН группа лежит на одной прямой с одной из неподеленных пар группы Р=О. Подвижность групп внутри самоассоциата уменьшает энтропийный проигрыш при комплексообразовании.

##### Протонпроводящие мембраны

Протонпроводящие мембраны (PEM) (proton exchange membrane, протон-обменная мембрана) являются основой для топливных ячеек благодаря своей экологической и энергетической безопасности и устойчивости [[12](#hickner_pem)]. В состав топливных ячеек входят электроды, электролит, катализатор и газодиффузионные слои. PEM преобразует энергию, выделяющуюся при электрохимической реакции водорода и кислорода, в электрическую энергию. Так, поток водорода подается на анодную пластину, где происходит реакция H2 → 2H+ + 2*e−.* Образовавшийся протон проникает через протонпроводящую мембрану на катод. Электроны перемещаются вдоль внешней цепи, давая выходной ток. Поток кислорода подается на катод. На катоде молекулы кислорода вступают в реакцию с протонами, проникающими через мембрану полимерного электролита, и электронами, поступающими через внешнюю цепь, образуя молекулы воды: ½ O2 + 2H+ + 2*e−*→ H2O. Такие топливные элементы находят применение в транспортных средствах и стационарных электростанциях.

Полимерные мембраны содержат протонодонорные группы, которые обеспечивают транспорт протонов за счет формирования динамической сети водородных связей. В настоящее время один из самых распространенных материалов, использующийся в качестве мембраны, – это Нафион. В нем гидрофобная часть представлена перфторосновной группой, гидофильная – сульфокислотной группой. Гидрофильные каналы хорошо развиты и поддерживают хорошую протонную проводимость в различных условиях. Однако, практическое применение таких полимеров ограничено из-за узкого диапазона рабочих температур и высокой стоимости материалов [[80](#mader)]. Ныне используемые протонпроводящие полимерные мембраны не способны работать в условиях высоких температур (более 100 °С) и низкой влажности. Высокие температуры позволяют ускорить кинетику электродов, снизить риск отравления катализатора, уменьшить размеры теплообменника и избавляют от побочного продукта – воды – путем испарения. Низкая влажность необходима по причине того, что абсорбированная в материале вода уменьшает эффективную концентрацию кислотных групп, что сказывается на работе всего топливного элемента [[81](#markova_pol)].

В работе [[82](#dimitrov_pol)] авторы доказали, что системы на основе фосфоновой кислоты могут работать при высоких температурах (100–200 °С), что значительно оптимизирует работу топливных ячеек. В частности, производные фосфорной и фосфоновой кислот считаются подходящими кандидатами в качестве иономеров благодаря возможности эффективного переноса протонов по механизму Гротгуса. Суть механизма в том, что передача иона водорода по цепочке связанных водородными связями молекул проходит в несколько стадий (т.н. эстафетный механизм). Другим механизмом перехода протона является «экипажный» механизм (vehicle mechanism). Протоны диффундируют вместе с молекулами воды, образуя комплекс, такой как H3O+ и H5O2+.

Несмотря на большое количество исследований, в таких полимерных материалах остаются малоизученными структуры водородных связей, тип их взаимодействия в цепочках, величины барьеров для перехода протона в отдельной водородной связи, детальный механизм передачи протона по цепочке и т.д. Отсутствие дальнего порядка в структуре делает кристаллографические методы исследования малоинформативными, в то время как для использования спектроскопии ЯМР необходимо сначала установить закономерности связи спектр-структура на простых модельных соединениях, содержащих водородные связи между функциональными группами -POOH и их анионами. Этому посвящена данная работа.

1. **Материалы и методы**

***Реактивы:*** все реактивы были куплены в компании Sigma Aldrich (USA) и использовались без дополнительной очистки.

Растворители: хлороформ–D (99.8% D), метанол – D (99.5% D)

Реактивы для синтеза фреонов: хлороформ–D (99.8% D), хлорид сурьмы (V), фторид сурьмы (III).

Реактивы для дейтерирования: метанол–D (CH3OD, 99.5% D).

##### 3.1. Синтез смеси фреонов CDF3/CDF2Cl

Смесь фреонов синтезировалась согласно реакции [[83](#freon)]:



Была использована следующая методика: 30 г SbF3 и 20 г (13.4 мл) CDCl3 помещались в тефлоновый стакан, вставленный в стальной автоклав (изготовитель – фирма Berghof–Maasen, модель HR100, внутренний объем 100 мл, рабочее давление до 150 атм, рабочая температура до 500 K). Затем добавлялись 1–2 мл SbCl5 в качестве катализатора. Химическая реакция начиналась практически сразу после добавления катализатора, поэтому автоклав немедленно герметично закрывался и помещался в водяную баню, с температурой 100 °С, где находился в течение около 4–х часов. За это время давление в автоклаве поднималось до 20–30 атм. Увеличение времени реакции или добавление большего объема катализатора приводило к росту доли CDF3 среди продуктов реакции.

Для последующей очистки автоклав подсоединялся к линии Шленка (Рис. 19). Для откачки объема вакуумной линии использовался турбомолекулярный насос TPH060 Adixen (D1025 AMH020 MD1N STD HT FR), при давлении 1·10–6 мбар.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 19. Фотография линии Шленка для очистки смеси фреонов.

Содержимое автоклава сначала пропускалось через трубку с KOH, который абсорбировал плавиковую кислоту HF – часть из побочных продуктов реакции. Более тщательная очистка выполнялась при конденсации смеси на поверхность Al2O3 при 77 K с помощью жидкого азота с последующим поддержанием температуры около 140 K (холодная баня из смеси этанола и жидкого азота). При этой температуре смесь фреонов находится в жидком состоянии и содержащиеся в ней следы воды адсорбируются Al2O3.

После очистки смесь фреонов конденсировалась из колбы с Al2O3 в металлический пробоотборный цилиндр Hoke (HDY75) для длительного хранения.

##### Методика приготовления образцов

##### Приготовление соли (C6H5O)2POO−(C2H5)4N+

2.5 мг (C6H5O)2POOH, М = 250 г/моль, 0.00001 моль, взвешивались на аналитических весах и растворялись в 1 мл CH3OH(концентрация итогового раствора составляла 0.01 моль/л). Затем готовился раствор эквимолярного количества (C2H5)4NOH: для этого 15 мкл 1.5 M раствора (C2H5)4NOH в CH3OH добавлялись в 2235 мкл CH3OH (концентрация итогового раствора 0.01 моль/литр). Два полученных раствора смешивали в круглодонной колбе, после чего добавляли 10 мл бензола и проводили азеотропную отгонку бензола в вакууме на роторном испарителе с вакуумным насосом. Это делалось для избавления от побочного продукта реакции нейтрализации:

(C6H5O)2POOH + (C2H5)4NOH → (C6H5O)2POO−(C2H5)4N+ + H2O

К полученной чистой соли добавляли 10 мл CDCl3. 100 мкл раствора соли из круглодонной колбы помещалось с помощью дозатора в ЯМР ампулы J.Young.

##### Приготовление соли (С6H5)2POO−(C2H5)4N+

2.2 мг (C6H5)2POOH, М = 218 г/моль, 0.00001 моль, взвешивались на аналитических весах и растворялись в 1 мл CH3OH(концентрация итогового раствора составляла 0.01 моль/л). Затем готовился раствор эквимолярного количества (C2H5)4NOH: для этого 15 мкл 1.5 M раствора (C2H5)4NOH в CH3OH добавлялись в 2235 мкл CH3OH (концентрация итогового раствора 0.01 моль/литр). Два полученных раствора смешивали в круглодонной колбе, после чего добавляли 10 мл бензола и проводили азеотропную отгонку бензола в вакууме на роторном испарителе с вакуумным насосом. Это делалось для избавления от побочного продукта реакции нейтрализации:

(C6H5)2POOH + (C2H5)4NOH → (C6H5)2POO−(C2H5)4N+ + H2O

К полученной чистой соли добавляли 10 мл CDCl3. 100 мкл раствора соли из круглодонной колбы помещалось с помощью дозатора в ЯМР ампулы J.Young.

* + 1. **Приготовление самоассоциатов кислот**

2.5 мг (C6H5O)2POOH, М = 250 г/моль, 0.00001 моль, взвешивались на аналитических весах и растворялись в 1 мл CDCl3 в виале (концентрация итогового раствора составляла 0.01 моль/л).

2.2. мг (C6H5)2POOH, М = 218 г/моль 0.00001 моль, взвешивались на аналитических весах и растворялись в 1 мл CDCl3 в виале (концентрация итогового раствора составляла 0.01 моль/л).

Для приготовления самоассоциатов 200 мкл кислоты помещалось из виалы с помощью дозатора в ампулу J. Young.

* + 1. **Приготовление смешанных самоассоциатов**

2.5 мг (C6H5O)2POOH, М = 250 г/моль, 0.00001 моль, взвешивались на аналитических весах и растворялись в 1 мл CDCl3 в виале (концентрация итогового раствора составляла 0.01 моль/л).

2.2. мг (C6H5)2POOH, М = 218 г/моль 0.00001 моль, взвешивались на аналитических весах и растворялись в 1 мл CDCl3 в виале (концентрация итогового раствора составляла 0.01 моль/л).

Гетерокомплексы готовились в соотношении 1:1 ((C6H5O)2POOH - (C6H5)2POOH).

Растворы кислот смешивались в эквимолярном соотношении по 100 мкл каждой из кислот непосредственно в ампуле J. Young.

* + 1. **Приготовление образцов для ЯМР измерений**

ЯМР ампулы с добавленными растворами исследуемых соединений присоединяли к линии Шленка, после чего растворители отгонялись под вакуумом в течение часа. Затем вакуумным переносом в ЯМР ампулу добавлялась смесь дейтерированных фреонов CDF3/CDF2Cl, предварительно очищенная от следов воды путем трехкратной конденсации на Al2O3.

Дейтерирование образцов проводили следующим образом. В ампулу с уже содержащимися исследуемыми веществами добавляли 20 мкл дейтерированного метанола CH3OD. Затем, как и в случае с недейтерированным образцом, присоединяли ампулу к линии Шленка и проводили те же манипуляции по откачке растворителя и конденсации фреона.

##### ЯМР измерения

##### Жидкостные спектры ЯМР были получены на спектрометре Bruker 500 МГц Avance III (магнитное поле – 11.747 Тл; частота на ядрах 1H – 500.13 МГц, 31P – 202.457 МГц, 13C – 125.758 МГц, 19F – 470.592 МГц; датчик – двухканальный широкополосный для растворов) в Ресурсном центре «Магнитно–резонансные методы исследования» Научного Парка СПбГУ.

Число сканов для 1H – 16, 31P{1H} – 256, 13С{1H} ‒ 32, 19F{1H} ‒ 64. Задержка между импульсами для 1H – 4.3 с, 31P – 3.2 с, 13С ‒ 2.6 с, 19F ‒ 4.0 с. Получены спектры как при комнатной температуре, так и низкотемпературные спектры при 100 K. Значения химических сдвигов приведены в следующих шкалах: для 1H – тетраметилсилан (ТМС), для 31P ‒ H3PO4 (раствор 85% в воде), для 13С ‒ ТМС. Калибровка химических сдвигов выполнялась автоматически с использованием рекомендованной IUPAC шкалы Ξ [[84](#harris_NMR_nom)]. Первичная обработка спектров производилась в программе TopSpin [[85](#bruker)], а последующая – с использованием программного пакета MestReNova [[86](#mestrelab)].

* 1. **Методика определения степени дейтерирования**

Степень дейтерирования образцов вычислялась на основании экспериментальных значений относительных интегральных интенсивностей сигналов мостиковых протонов в спектре 1Н с помощью статистической модели.

Предполагалось, что при частичном дейтерировании образца дейтерий распределяется по водородным связям случайным образом. Для комплекса, содержащего две водородные связи с химически эквивалентными мостиковыми протонами, т.е. для циклического димера или гомосопряженного аниона состава 1:2, доли *P* различных изотопологов (HH, HD, DD) находятся по формулам 18 – 20:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (18) |
|  | (19) |
|  | (20) |

где *x*D – общая мольная доля дейтерия (степень дейтерирования образца). Графики зависимостей величин *P*HH, *P*HD, *P*DD от *x*D представлены на рисунке 20.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 20. График зависимости вероятности Р изотопологов HH, HD и DD циклических димеров и гомосопряженных анионов состава 1:2 фосфорсодержащих кислот от степени дейтерирования *x*D*.*

С учетом числа резонирующих протонов, интегральные интенсивности сигналов *I’HH*, *I’HD* сигналов в 1H спектре ЯМР можно рассчитать по формулам:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (21) |
|  | (22) |
|  | (23) |

Из этих величин можно найти относительные интегральные интенсивности, нормированные в сумме на единицу (*I*HH, *I*HD):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (24) |
|  | (25) |

Графики нормированных интегральных интенсивностей приведены на рисунке 21.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 21.График интегральных интенсивностей сигналов изотопологов циклического димера/комплекса 1:2 фосфорсодержащих кислот.

Для определение степени дейтерирования *x*D по спектру сначала определялись нормированные интегральные интенсивности сигналов изотопологов HH и HD, а затем находилось то значение *хD*, при котором значение предсказанных нормированных интегральных интенсивностей максимально совпадает с экспериментом.

Для случая циклического тримера или другого комплекса с тремя взаимодействующими химически эквивалентными водородными связями вероятности *P* изотопологов (HHH, HHD, HDD и DDD) находятся по формулам:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (26) |
|  | (27) |
|  | (28) |
|  | (29) |

Графики зависимостей, заданных уравнениями 26 – 29 приведены на рисунке 22.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 22. График зависимости вероятности Р изотопологов HHH, HHD, HDD и DDD циклических тримеров/комплексов 1:3 фосфорсодержащих кислот от степени дейтерирования *x*D.

Соответственно, с учетом числа протонов интегральные интенсивности сигналов , , и в спектре 1H ЯМР можно рассчитать по формулам:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (30) |
|  | (31) |
|  | (32) |
|  | (33) |

Из этих величин можно найти относительные интегральные интенсивности, нормированные в сумме на единицу (*I*HHH, *I*HHD*, I*HDD):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (34) |
|  | (35) |
|  | (36) |

Эти зависимости графически изображены на рисунке 23. С небольшими ограничениями уравнения 34–36 применимы также к системам с тремя водородными связями, в которых только два мостиковых протона химически эквиваленты. В этом случае, например, заданная уравнением 35 интегральная интенсивность относятся не к одному сигналу, а суммарно к паре сигналов.

Для определения степени дейтерирования *x*D по спектру сначала определялись нормированные интегральные интенсивности сигналов изотопологов HHH, HHD и HDD, а затем находилось то значение *хD*, при котором значения предсказанных нормированных интегральных интенсивностей максимально совпадали с экспериментом.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 23.График интегральных интенсивностей сигналов изотопологов циклического тримера/комплекса 1:3 фосфорсодержащих кислот.

* 1. **Квантово-химические расчеты**

Квантово-химические расчёты проводились с использованием программного пакета Gaussian16 [[47](#gaussian)]. Для визуализации результатов расчётов использовалась программа GaussView 5[[87](#gaussview)] и Chemcraft [[88](#chemcraft)] На основании изложенного выше в разделе 2.3 в рамках данной работы расчёт оптимизированной геометрии проводился по методу теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP. Использован базисный набор 6–311++G(d,p), состоящий из шести гауссовых функций атомных орбиталей внутренней оболочки. Также добавлены поляризационные функции d-типа для элементов второго периода и функции p-типа для атомов водорода; для повышения точности расчёта ионных структур в базисный набор добавлены диффузные функции. После полной оптимизации геометрии проводился расчёт колебательных частот и констант ядерного экранирования методом GIAO на том же уровне теории. Пересчёт констант экранирования (σ) в химические сдвиги (δ) выполнен по формулам 16 и 17:

|  |  |
| --- | --- |
| δ31Р = 290.09 ‒ σ31Р | (16) |
| δ1H = 24.4713 ‒ σ1Н + 7.24 | (17) |

##### Здесь, 290.09 м.д. ‒ константа экранирования σ31P фосфорной кислоты (H3PO4); 24.4713 м.д. ‒ константа экранирования протона хлороформа, 7.24 м.д. – химический сдвиг протона хлороформа.

##### Были оптимизированы структуры гомо-сопряженных анионов состава 1:1, 1:2 и 1:3 кислот H2POOH, (CH3)2POOH и (CH3O)2POOH в вакууме, без учета противоиона. Для комплекса 1:1 H2POOH был проведен расчет переходного состояния с помощью метода QST3. Для всех комплексов посчитаны энергии прочности связи с учетом ошибки BSSE.

1. **Обсуждение результатов**
   1. **Самоассоциаты (C6H5O)2POOH кислоты**

Была исследована дифенилфосфорная кислота (C6H5O)2POOH на предмет самоассоциации с использованием метода низкотемпературной (до 100 K) 1Н и 31Р ЯМР спектроскопии в растворе в сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 24. 1H ЯМР спектр недейтерированного комплекса кислоты (С6Н5O)2POOH при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

В низкопольной части 1H спектра ЯМР недейтерированного образца видны два сигнала разной интегральной интенсивности (в нестехиометрическом соотношении), что свидетельствует об образовании двух самоассоциатов. В каждом самоассоциате все OH протоны вовлечены в образование достаточно прочной водородной связи, о чем свидетельствует величина химического сдвига около 14 м.д. Все мостиковые протоны в каждом самоассоциате эффективно химически эквиваленты, что может происходить либо за счет истинной симметрии комплекса, либо за счет быстрых в шкале времен ЯМР динамических процессов.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 25. 1H ЯМР спектр дейтерированного комплекса кислоты (С6Н5O)2POOH при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

После частичного H/D замещения в образце (методика описана в разделе 3.2.5) на спектре возникают новые сигналы (Рис. 25), относящиеся к различным изотопологам самоассоциатов, мостиковые протоны в которых отличаются по химическому сдвигу от протонов в недейтерированных самоассоциатах за счет вицинальных H/D изотопных эффектов, возникающих из-за геометрического взаимодействия соседних водородных связей, описанного в разделе 2.5.2.

По числу вицинальных H/D изотопных эффектов мы относим сигналы самоассоциатов следующим образом: сигнал на 13.80 м.д. соответствует циклическому димеру, сигнал на 14.47 м.д. – циклическому тримеру, структуры которых схематически показаны на рисунке 21. Водородные связи в обоих комплексах взаимодействуют кооперативно, что следует из знаков вицинальных H/D изотопных эффектов: ∆δH = −0.18 м.д. для тримера и −0.32 м.д. для димера. Более того, наличие единственного сигнала от двух протонов изотополога HHD доказывает существование быстрого в шкале времен ЯМР обратимого тройного перехода протона в тримере.

Степень дейтерирования образца составила 57%. Эта величина была оценена по методике, описанной в разделе 3.4.

Здесь и далее вычисленный спектр представляет собой аппроксимацию экспериментального спектра набором сигналов, форма контуров которых подбиралась в каждом случае индивидуально и представляла собой комбинацию лоренцовского и гауссовского контуров.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 26. 31Р ЯМР спектр комплекса кислоты (С6Н5O)2POOH при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

В спектре 31P ЯМР образца, содержащего раствор недейтерированной кислоты (C6H5O)2POOH (см. Рис. 26), наблюдается два сигнала. По соотношению интегральных интенсивностей было определено, что сигнал в слабом поле (−8.00 м.д.) соответствует сигналу димера, сигнал в сильном поле соответствует тримеру (−11.25 м.д.). Это подтверждает сосуществование двух типов самоассоциатов в соотношении 1:3. После частичного дейтерирования образца новых сигналов на спектре не появляется, что указывает на низкую чувствительность химического сдвига ядра атома фосфора к H/D изотопозамещению в образуемых POOH-содержащими кислотами водородных связей.

Полученные для кислоты (C6H5O)2POOH результаты полностью согласуются с данными, опубликованными в работе [[72](#lera2018)] и подтверждают, как факт образования циклических тримеров, так и сдвиг равновесия в сторону тримеров, по сравнению с димерами, что видно из большей интегральной интенсивности сигнала циклического тримера на спектре.

* 1. **Гетерокомплексы (C6H5O)2POOH и (C6H5)2POOH кислот**

Была исследована смесь дифенилфосфорной кислоты (C6H5O)2POOH и дифенилфосфиновой кислоты (C6H5)2POOH на предмет образования гетерокомплексов с использованием метода низкотемпературной (до 100 K) 1Н и 31Р ЯМР спектроскопии в растворе в сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 27. 1Н спектр гетерокомплексов (С6H5O)2POOH-(C6H5)2POOH ((PhO)2POOH-Ph2POOH) при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

На рисунке 27 показана низкопольная часть 1H спектра ЯМР недейтерированного образца, содержащего эквимолярную смесь дифенилфосфорной и дифенилфосфиновой кислот. Анализ спектра производился по уже имеющимся данным о положениях сигналов мостиковых протонов в самоассоциатах кислот и по интегральным интенсивностям. интегральным интенсивностям. Видно, что самоассоциатов дифенилфосфорной кислоты в образце не образуется, а сигналы самоассоциатов дифенилфосфиновой кислоты не ожидаются (предварительные эксперименты показали, что такие самоассоциаты нерастворимы в смеси фреонов). Таким образом, все наблюдаемые на спектре сигналы были отнесены к гетерокомплексам разного стехиометрического состава. Интересно отметить, что все сигналы находятся в более низком поле, чем сигналы тримера дифенилфосфорной кислоты (14.47 м.д.), т.е. водородные связи в гетерокомплексах более прочные. Мы отнесли сигналы к двум циклическим тримерам смешанного состава и к одному тетрамеру. Отнесение сигналов на рис. 27 представлено в виде подспектров от индивидуальных комплексов (а, b и c, соответственно). Рассмотрим эти комплексы более подробно.

В гетерокомплексах (a), содержащих две молекулы дифенилфосфорной кислоты и одну молекулу дифенилфосфиновой кислоты, более интенсивный сигнал, химический сдвиг которого равен 15.95 м.д., относится к протонам, связывающим молекулы различных кислот, что указывает на быстрый процесс тройного переноса протонов в таком гетеротримере. Менее интенсивный сигнал принадлежит протону, связывающему две молекулы дифенилфосфорной кислоты.

Для комплекса (b), где две молекулы дифенилфосфиновой кислоты связаны с одной молекулой дифенилфосфорной кислоты, наблюдалась схожая картина. Химический сдвиг сигнала мостикового протона между двумя различными фрагментами равен 15.74 м.д.

Сигнал протона, связывающего две молекулы дифенилфосфиновой кислоты, наблюдается на химическом сдвиге около 17 м.д., что является одним из самых высоких значений для электронейтральных межмолекулряных комплексов (см. также ниже отнесение протонных сигналов циклического тетрамера).

Отнесение сигналов комплексов (a)и(b)подтверждается спектром 31Р ЯМР (Рис. 28): каждому гетеротетрамеру соответствует пара сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:2 (2:1) в областях, характерных для дифенилфосфиновой и дифенилфосфорной кислот, соответственно.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 28. 31Р спектр гетерокомплексов (С6H5O)2POOH-(C6H5)2POOH ((PhO)2POOH-Ph2POOH) при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

Оставшиеся сигналы на 1H и 31P спектрах ЯМР отнесены нами к циклическому гетеро-тетрамеру, в котором молекулы двух кислот расположены так, как показано на рис. 29 (молекулы разных кислот обозначены как X и Y, а химически неэквивалентные мостиковые протоны отмечены буквами a, b и c). В протонном спектре такому гетеро- тетрамеру соответствуют три сигнала равной интегральной интенсивности (см. рис. 27, снизу), а в спектре 31P ЯМР – два сигнала равной интенсивности, один от двух химически эквивалентных ядер фосфора молекул дифенилфосфиновой кислоты и, аналогично, один от двух ядер фосфора дифенилфосфорной кислоты (см. рис. 28, снизу).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 28. Схема возможного случая существования циклического гетеротетрамера (буквами a, b, c обозначены химически неэквивалентные мостиковые протоны) и предполагаемой структуры такого комплекса [[11](#molecules)].

Симметрия гетеро-тетрамера предполагается усредненной, достигаемой в результате четырехкратного обратимого перехода протона.

* 1. **Анионные комплексы дифенифосфиновой (C6H5)2POOH кислоты**

Были проанализированы спектры анионного комплекса дифенилфосфиновой кислоты состава (C6H5)2POO−(C2H5)4N+ при комнатной температуре 298 K (Рис. 29) и при температуре 100 K (Рис. 30, 31) в смеси сжиженных дейтерированных газов фреонов (CDClF2/CDF3).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 29.1H ЯМР спектр комплекса (C6H5)2POO−(C2H5)4N+ при 298 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

##### Судя по интегральным интенсивностям сигналов в 1Н спектре ЯМР, соотношение кислоты к аниону 0.9:1, соответственно. Сигналы на 6.50 (квартет) и 7.30 м.д. (триплет) принадлежат фреону. Сигнал на 8.00 м.д. принадлежит орто-протонам фенильных фрагментов кислоты, сигнал на 7.46 м.д. принадлежат мета- и пара-протонам фенильных фрагментов. Сигналы на 3.42 м.д. относятся к -СН2- группе этильного фрагмента катиона тетраэтиламмония, на 1.37 м.д. – сигнал метильной группы катиона тетраэтиламмония.

##### При понижении температуры (Рис. 30) вследствие замедления протонного обмена наблюдалось появление сигналов индивидуальных водородных связей в слабом поле. Так, при 100 K видны два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 0.36:0.64. Судя по величине химических сдвигов, в обоих случаях образуются крайне прочные, практически центрально-симметричные водородные связи, что характерно для гомосопряженных анионов [[28](#jacs2000)].

|  |
| --- |
|  |

Рис. 30. Низкопольная часть 1H ЯМР спектра недейтерированного комплекса (C6H5)2POO−(C2H5)4N+ при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

После частичного дейтерирования образца наблюдалось появление новых сигналов в низкопольной области спектра (Рис. 31).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 31. Низкопольная часть 1H ЯМР спектра дейтерированного комплекса кислоты (С6Н5)2POOH при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

Один из сигналов виден отдельно на химическом сдвиге 18.12 м.д. (Рис. 26b), а второй сигнал практически полностью перекрывается с сигналом на 17.94 м.д. (Рис. 26а), но о наличии нового сигнала можно судить по тому, что после частичного дейтерирования образца изменились относительные интегральные интенсивности сигналов на 17.94 м.д. и 17.78 м.д. Дальнейший анализ спектра, в том числе оценка степени дейтерирования образца, выполнялся после деконволюции спектра, т.е. его разложения на сумму отдельных спектральных контуров, как это описано в разделе 3.4. Результат такого анализа показан на рисунке 26 зеленой и красной кривой под экспериментальным спектром. Таким образом, видно, что после частичного дейтерирования образца рядом с каждым из исходных сигналов появился смещенный в более низкое поле дополнительный сигнал с меньшей интегральной интенсивностью. Появление вицинальных H/D изотопных эффектов является признаком комплексов с несколькими взаимодействующими водородными связями. В данном случае число сигналов изотопологов указывает на то, что таких водородных связей две в каждом из двух комплексов, дающих исходные сигналы на спектре, причем эти водородные связи взаимодействуют антикооперативно: ослабление одной из них при дейтерированиии усиливает другую (положительный изотопный эффект). С использованием уравнений 24 и 25 из раздела 3.4. следует, что степень дейтерирования обоих комплексов совпадает в пределах погрешности измерения и составляет 11%. Таким образом, исходя из анализа числа и знаков вицинальных H/D изотопных эффектов мы заключили, что оба комплекса соответствуют стехиометрии и структуре гомоспоряженного аниона типа 1:2 (кислота-анион-кислота; вероятно два конформера этого комплекса) (Рис. 32b), а простейший гомосопряженный анион состава 1:1 (Рис. 32a) не образуется, несмотря на избыток свободного аниона в образце[[11](#molecules), [72](#lera2018), [73](#lera2019)].

|  |
| --- |
|  |

Рис. 32. Анионные комплексы состава 1:1 (a) и 1:2 (b) (C6H5)2POOH.

В спектре 31Р (Рис. 33) наблюдалось три сигнала. Сигналы на 21.91 и 21.00 м.д. соотносятся как 0.35:0.65, т.е. так же, как и в спектре 1Н спектре ЯМР для различных конформеров гомосопряженного аниона.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 33. 31Р ЯМР спектр комплекса кислоты (С6Н5)2POOH при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

Вероятнее всего сигнал (#) относится к сигналу химического сдвига аниона дифенилфосфиновой соли тетраэтиламмония (т.е. не вовлеченного в водородное связывание).

Как видно на рисунке 31, каждому конформеру гомосопряженного аниона 1:2 соответствует единственный сигнал ядра атома фосфора. Это означает, что в комплексе присутствует динамический процесс, в результате которого в шкале времен ЯМР все три фосфорсодержащих фрагмента становятся эффективно химически эквивалентными. Мы предполагаем – в том числе по аналогии со случаем гомосопряженных анионов карбоновых кислот [[10](#tolstoy2004)], – что этот процесс включает в себя разрыв одной из водородных связей и образование ее – без диссоциации комплекса как целого – с другим из кислородов группы POO соседней молекулы кислоты, после чего переход протона в оставшейся неразорванной водородной связи восстанавливает структуру аниона. Схематически этот процесс показан на рисунке 34.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 34. Схема перехода протона в комплексе 1:2, где А1, А2, А3 – фрагменты дифенилфосфиновой кислот, между которыми происходит переход протона через разрыв старой и образование новой водородной связи.

##### Можно заключить, что в растворе сосуществуют два конформера (изомера) гомосопряженного аниона 1:2, обмен между которыми медленный в шкале времен ЯМР при температуре 100 K. Из разницы химических сдвигов конформеров (0.16 м.д.) можно оценить, что время жизни каждого конфомера составляет по крайней мере несколько миллисекунд. На данный момент мы затрудняемся предложить, каким двум точным структурам гомосопряженных анионных комплексов соответствуют два сигнала в низкопольной части спектра. Предварительные квантово-химические расчеты структур гомосопряженных анионов (см. раздел 4.5.) в вакууме не выявили локальных минимумов с достаточно высокими энергетическими барьерами конформационных переходов между ними.

##### Интересно, что несмотря на избыток свободного (не вовлеченного в образование водородной связи) аниона дифенилфосфиновой кислоты в растворе, гомосопряженные анионы состава 1:1 (Рис. 32а) в использованных экспериментальных условиях не образуются, а равновесие смещено в сторону образования гомосопряженного аниона 1:2 (Рис. 32b), на первый взгляд невыгодного по энтропии, т.к. в этом комплексе оказываются связаны три молекулярных фрагмента; гомосопряженный анион состава 1:2 можно в этом смысле рассматривать как тример, отличающийся от электронейтрального циклического тримера кислоты отсутствием одного из OH протонов.

##### Анионные комплексы дифенифосфорной (C6H5O)2POOH кислоты

##### Были проанализированы 1H и 31P спектры комплекса (C6H5O)2POO−(C2H5)4N+ при комнатной температуре 298 K и при 100 K.

##### Судя по интегральным интенсивностям сигналов в 1Н и 31Р спектре ЯМР, соотношение кислоты к аниону составило 0.8:1 соответственно. Получается, что некоторая доля C2H5NOH не прореагировала с кислотой. Сигнал на 7.12, 7.14 и 7.15 м.д. принадлежат мета-протонам в фенильных фрагментов кислоты, сигнал на 7.34 – 7.41 м.д. принадлежат орто- и пара-протонам фенильных фрагментов. Такое положение сигналов обусловлено наличием электроотрицательного атома кислорода (акцептора электронной плостности) в группе, который вызывает мезомерный эффект. Как и в прошлом случае (раздел 4.3.), сигналы на 3.32 м.д. относятся к -СН2- группе этильного фрагмента катиона тетраэтиламмония, на 1.32 м.д. – сигнал метильной группе (Рис. 35).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 35. 1H ЯМР спектр комплекса кислоты (С6Н5­­­O)2POO−(C2H5)4N+ при 298 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3).

##### При понижении температуры (Рис. 36) вследствие замедления протонного обмена наблюдалось появление сигналов индивидуальных водородных связей в слабом поле. Так, при 100 K видны два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:2. Широкий сигнал на 14.06 м.д. принадлежит тримеру – самоассоциату данной кислоты [[72](#lera2018)]. Получается, что в данных условиях более выгодно образование электронейтральных самоассоциатов – тримеров, – нежели образование анионных комплексов. Помимо тримеров также образуется комплекс, сигнал которого расположен на химическом сдвиге 17.57 м.д. Ввиду отсутствия спектров частично дейтерированного образца (в связи с временным закрытием центра «Магнитно-резонансные методы исследования»), структуру данного комплекса пока не удалось идентифицировать. Однако, по аналогии со случаем дифенилфосфиновой кислоты, и учитывая сильную тенденцию дифенилфосфорной кислоты к тримеризации, можно предположить, что сигнал принадлежит гомосопряженному аниону состава 1:2. В данном случае двух конформеров гомосопряженного аниона не образуется; возможно это связано с меньшей подвижностью заместителей в молекуле дифенилфосфиновой кислоты и ее аниона. Однако это предположение требует отдельного рассмотрения.

|  |
| --- |
|  |

Рис. 36. Низкопольная часть 1H ЯМР спектра комплекса кислоты (С6Н5­­­O)2POOH при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3) и структура тримера [[72](#lera2018)].

##### На спектре 31Р (Рис. 37) видны три сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 11:2:1. Согласно вышеописанным данным на –11.70 м.д. располагается сигнал тримера (t) [[72](#lera2018)]. Сигналы на −10.61 и −8.82 м.д. не удалось интерпретировать. Так как в растворе избыток аниона, то сигнал на −8.82 может быть сигналом химического сдвига свободного аниона, а сигнал на −10.61 м.д., судя по его интегральной интенсивности, и есть гомосопряженный анион (предполагаемая структура также представлена на Рис. 37).

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 37. 31Р ЯМР спектр комплекса кислоты (С6Н5­­­O)2POOH при 100 K в смеси сжиженных дейтерированных газах фреонах (CDClF2/CDF3) и структура комплекса 1:2.

##### Изучение гомосопряженных анионов с помощью квантово-химических расчетов

##### Анализ структуры и конформационной мобильности анионных комплексов фосфиновых кислот проводился с помощью квантово-химических расчетов в вакууме для модельного случая гомо-сопряженных анионов гипофосфорной кислоты H2POOH (без учета противоиона). В этом случае отсутствие конформационной мобильности заместителей позволяет сконцентрировать усилия на изучении свойств прочных водородных связей в комплексах.

##### Все рассмотренные в этом разделе гомосопряженные анионы образовывались в результате взаимодействия мономера гипофосфорной кислоты (а) и ее аниона (b), структуры которых показаны на рисунке 38. Величина двугранного угла ОРОН = 46.7°, анион имеет C2v симметрию, кислота несимметрична.

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 38. Гипофосфорная кислота H2POOH и ее анион.

##### Важно также отметить, что молекула кислоты может существовать в форме двух изомеров (Рис. 39).

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 39. Стереоизомеры гипофосфорной кислоты H2POOH.

##### Для каждого стереоизомера кислоты существует по одному направлению образования водородных связей в качестве донора протона, в то время как для аниона существует четыре эквивалентных направления образования водородных связей в качестве акцептора протона, по числу направлений локализации неподеленных электронных пар атомов кислорода (Рис. 40) [[73](#lera2019)]. Эти соображения являются одной из причин возникновения конформационного многообразия структур гомосопряженных анионов, описанных в следующих подразделах.

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 40. Направления образования водородных связей.

##### Комплексы 1:1 H2POOH

##### При образовании гомосопряженного аниона стехиометрического состава 1:1, кроме наличия нескольких возможных комбинаций направлений образования водородной связи в гомосопряженном анионе, что в определенном смысле можно назвать вращением кислоты или аниона вокруг связей PO в комплексе (эти направления указаны на рисунке 41 стрелками), дополнительное конформационное многообразие возникает за счет возможности вращения донора и/или акцептора протона в комплексе вокруг оси, заданной направлением (линейной) водородной связи ОНО.

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 41. Вращение аниона и кислоты относительно соей связи (обозначено стрелками).

##### В результате, при квантово-механическом анализе возможных структур гомо-сопряженного аниона состава 1:1 было найдено шесть локальных энергетических минимумов (см. Рис. 42; пары структур A и A’, B и B’, C и C’ являются зеркальными отражениями друг друга). Глобальному энергетическому минимуму соответствует структура A (A’). Энергия комплексообразования, геометрические параметры водородной связи, спектральные ЯМР характеристики комплексов и образующих их мономеров собраны в Таблице 1.

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 42. Структуры комплексов 1:1 (изображены в проекции группы ОРО аниона).

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Комплекс | *ЕЕ*комп | δ1H | δ31Pкислота | δ31Pанион | *r*(O-H) | *r*(O…H) | *r*(O…O) |
| Кислота | - | 3.46 | −16.82 | - | 1 | - | - |
| Анион | - | - | - | −25.34 | - | - | - |
| A | 29.33 | 18.50 | −28.80 | −31.63 | 1.10 | 1.33 | 2.43 |
| A' | 29.33 | 18.50 | −28.80 | −31.63 | 1.10 | 1.33 | 2.43 |
| B | 28.89 | 18.55 | −29.76 | −32.15 | 1.10 | 1.33 | 2.43 |
| B' | 28.89 | 18.55 | −29.76 | −32.15 | 1.10 | 1.33 | 2.43 |
| C | 28.81 | 17.34 | −29.51 | −30.24 | 1.07 | 1.38 | 2.43 |
| C' | 28.81 | 17.34 | −29.51 | −30.24 | 1.07 | 1.38 | 2.43 |

##### Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов свойств гомосопряженных анионов гипофосфорной кислоты состава 1:1, где *Е*комп – энергия комплексообразования, *r*(O-H) – расстояние между кислородом и протоном в кислоте комплекса, *r*(O…H) – расстояние между кислородом аниона и протоном кислоты в водородной связи, *r*(O…O) – расстояние между кислородами кислоты и аниона, δ1H – химический сдвиг мостикового протона в м.д., δ31P – химический сдвиг фосфора в м.д.

##### Прочность комплексов во всех случаях близкая, диапазон изменения энергии комплексообразования (прежде всего это энергия водородной связи) не превышает 1 ккал/моль. Абсолютные значения энергии комплексообразования составили около 29 ккал/моль, что говорит о прочном взаимодействии, подтверждающемся также коротким расстоянием O...O во всех конформерах (см. Табл. 1).

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 43. Конформационное многообразие комплексов 1:1 для H2POOH.

##### Структуры A, A’, B, B’, C, C’ могут переходить друг в друга за счет различных элементов конформационной подвижности. Так, при вращении структуры А относительно связи ОН⋅⋅⋅О получается структура В, вращение которой относительно связи РО в анионе дает структуру С. При этом, если использовать двойное вращение комплекса А: вначале относительно РО в кислоте, затем относительно ОН⋅⋅⋅О, получается структура С’. Если проделать ту же операцию со структурой A’, то получается, соответственно, структура С.

##### На примере комплекса 1:1 (рассматривалась структура, обладающая минимальной энергией) был проведен расчет высоты энергетического барьера перехода протона с анализом структуры переходного состояния (Рис. 44). Расчет проводился в программном пакете Gaussian по методу QST3. Высота энергетического барьера такого квази-адиабатического перехода протона составила всего 0.1 ккал/моль.

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 44. Переход протона в комплексе 1:1 H2POOH.

##### Химический сдвиг мостикового протона δ1H слабо зависит от конформации комплекса и составляет в среднем 18 м.д., что характерно для комплексов с прочной (короткой) водородной связью (см. Табл. 1). Химический сдвиг δ31P при комплексообразовании уменьшается (смещается в сильное поле на 5 м.д. для аниона и на 13 м.д. для кислоты). Различия между химическими сдвигами фосфора в конформерах колеблются в пределах 1 м.д. В среднем значение δ31P составляет −30.35 м.д. (случай, если все конформеры равновероятны и происходит быстрый в школе времен ЯМР обмен между ними, в результате чего наблюдается усредненное значение химического сдвига),

##### Комплексы 1:2 H2POOH

##### Гомосопряженные анионы состава 1:2 можно представить как описанные выше комплексы 1:1, в которых вторая молекула кислоты образует водородную связь с одной из неподеленных пар «свободного» атома кислорода группы PO аниона. В результате также возникает конформационное многообразие, ограниченное, однако, стерическим факторами: некоторые из конфомеров нестабильны из-за близкого расположения фрагментов комплекса. В итоге для комплексов 1:2 (кислота-анион-кислота) было найдено четыре локальных энергетических минимума, соответствующие структурам, показанным на рисунке 45. Глобальный энергетический минимум соответствует структуре А, которая обладает так называемой трансоидной формой, что, видимо, энергетически и стерически выгоднее, нежели другие ориентации кислот и аниона относительно друг друга в комплексе. Три конформера из четырех цепеобразные, в одном (D) обнаружено дополнительное водородное связывание (между кислородом и РН протоном этой дополнительной водородной связи). Расстояние между протоном кислоты и кислородом аниона в этой дополнительной водородной связи составляет 2.79 Å, что соответствует слабой водородной связи. Основные структурные, энергетические и спектральные параметры гомосопряженных анионов состава 1:2 собраны в Таблице 2.

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 45. Структуры комплексов 1:2 (изображены в проекции группы ОРО аниона).

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Комплекс | *Е*комп | 1H1 | 1H2 | δ31Pк1 | δ31Pк2 | δ31Pан | ­*r*(O-H) | *r*(O…H) | *r*(O…O) |
| A | 26.47 | 15.38 | 15.38 | −26.93 | −26.93 | −32.88 | 1.04 | 1.46 | 2.50 |
| B | 26.44 | 15.24 | 15.24 | −27.00 | −27.00 | −33.06 | 1.03 | 1.47 | 2.50 |
| С | 26.19 | 15.39 | 15.20 | −28.22 | −26.56 | −33.47 | 1.04 | 1.47 | 2.50 |
| D | 26.00 | 13.10 | 15.08 | −14.17 | −24.99 | −28.62 | 1.02 | 1.51 | 2.53 |

##### Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов, где *Е*комп – энергия комплексообразования, *r*(O-H) – расстояние между кислородом и протоном в кислоте комплекса, *r*(O…H) – расстояние между кислородом аниона и протоном кислоты в водородной связи, *r*(O…O) – расстояние между кислородами кислоты и аниона, δ1H – химический сдвиг мостикового протона в м.д. (индекс «1» – первая кислота в комплексе, индекс «2» – вторая кислота в комплексе), δ31P – химический сдвиг фосфора в м.д. (индексы «к1» и «к2» – атомы фосфора в одной и другой кислоте, индекс «ан» – атом фосфора в анионе).

##### Энергия комплексообразования для всех конформеров гомосопряженного аниона 1:2 составляет около 26 ккал/моль в пересчете на одну водородную связь; разброс значений для разных конформеров не превышает 0.5 ккал/моль. Для цепеобразных структур эту величину можно принять за среднюю прочность водородной связи, а в случае циклической формы (D) в эту величину включена также энергия дополнительной водородной связи PH⋅⋅⋅O. Таким образом, сравнивая прочности водородных связей в гомосопряженных анионах состава 1:1 и 1:2 можно заключить, что энергетическая антикооперативность водородных связей не очень высокая: образование второй водородной связи уменьшило прочность первой только на 3 ккал/моль: с 29 ккал/моль до 26 ккал/моль.

##### Средний химический сдвиг мостикового протона *δ*1H = 15 м.д. Уменьшение химического сдвига на 3 м.д. по сравнению с сигналом мостиковго протона в комплексе 1:1 хорошо согласуется с уменьшением прочности водородных связей на 3 ккал/моль [[70](#tupikina2018), [71](#tup2015)].

##### Химический сдвиг 31Рв среднем равен -27.49 м.д., что на 3 м.д. больше, чем в комплексах 1:1: -30.35 м.д. То есть при переходе от комплекса 1:1 к комплексу 1:2 происходит сдвиг сигнала химического сдвига фосфора в сильное поле.

##### При этом с уменьшением прочности водородной связи длина связи О-Н в кислоте уменьшается, длина водородного мостика увеличивается.

##### Образование дополнительных водородных связей с группой РН сильно влияет на химический сдвиг фосфора: если не учитывать структуру D при вычислении среднего химического сдвига, то получается −29.12 м.д., что на 1 м.д. больше, чем в комплексе 1:1.

##### Комплексы 1:3 H2POOH

##### Гомосопряженные анионы состава 1:3 можно представить как описанные выше комплексы 1:2, в которых вторая молекула кислоты образует водородную связь с дополнительной третьей молекулой кислоты. Возникает тенденция к образованию дополнительных водородных связей. Так, для комплексов 1:3 (кислота-анион-кислота-кислота) было найдено шесть локальных энергетических минимумов, соответствующих структурам, показанным на рисунке 46. Глобальный энергетический минимум соответствует структуре А, которая является циклической, что, видимо, энергетически и стерически выгоднее, нежели цепеподобная форма (структура D). Дополнительное водородное связывание (между кислородом и РН протоном этой дополнительной водородной связи). Расстояние между протоном кислоты и кислородом в этой дополнительной водородной связи составляет в среднем 2.7 Å, что соответствует слабой водородной связи. Основные структурные, энергетические и спектральные параметры гомосопряженных анионов состава 1:3 собраны в Таблицах 3, 4.

|  |
| --- |
|  |

##### Рис. 46. Структуры локальных минимумов комплексов 1:3. Изображены видом сверху на плоскость ОРО аниона.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Комплекс | *Е*комп | δ1H1 | δ1H2 | δ1H3 | δ31Pк1 | δ31Pк2 | δ31Pк3 | δ31Pан |
| A | 23.13 | 15.41 | 13.30 | 13.51 | −24.97 | −9.38 | −26.18 | −27.64 |
| B | 23.10 | 14.42 | 18.43 | 13.21 | −26.12 | −25.98 | −25.28 | −31.15 |
| C | 23.13 | 14.72 | 16.20 | 13.28 | −27.41 | −19.82 | −25.71 | −25.51 |
| D | 22.88 | 15.54 | 14.40 | 13.62 | −25.02 | −7.44 | −26.24 | −27.44 |
| E | 24.23 | 11.37 | 17.43 | 14.45 | −26.48 | −20.28 | −23.64 | −30.52 |
| F | 23.00 | 14.40 | 15.54 | 13.62 | −26.63 | −20.61 | −25.94 | −27.15 |

##### Таблица 3. Результаты квантово-химических расчетов, где *Е*комп – энергия комплексообразования, δ1H – химический сдвиг мостикового протона в м.д. (индексы «1», «2», «3» – номера кислот в комплексе), δ31P – химический сдвиг фосфора в м.д. (индексы «к1», «к2», «к3» – атомы фосфора в трех молекулах кислоты, индекс «ан» – атом фосфора в анионе).

##### Энергия комплексообразования в среднем равна 23 ккал/моль. Если сравнивать значение энергии единственной цепеобразной формы (Рис. 41D) с более энергиями более простых по составу комплексов, то энергия прочности водородной связи в такой структуре меньше в среднем на 3 ккал/моль, то есть связь в таком комплексе слабее. Опять же энергетическая антикооперативность водородной связи выражена не сильно: уменьшение на 3 ккал/моль с образованием дополнительной связи.

##### В среднем величина химического сдвига мостикового протона уменьшилась на 1 м.д. (13.94 м.д.). В то время как средняя величина химического сдвига фосфора −24.27 м.д., что на 3 м.д. больше, чем химический сдвиг фосфора в комплексе 1:2. Таким образом, чем сложнее по составу комплекс, тем химический сдвиг становится больше на 3 м.д. (сдвигается в слабое поле).

##### Три водородные связи в комплексах 1:3 имеют похоже расстояние О…О (см. Табл. 4), самые короткие водородные связи образуются между второй кислотой в комплексе и анионом. Действительно, именно эта водородная связь кооперативно усиливается за счет присоединения третьей кислоты в комплексе.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Комплекс | *r*(O-H1) | *r*(O-H2) | *r*(О-Н3) | *r*(O…H1) | *r*(O…H2) | *r*(O…H3) | *r*(O…O1) | *r*(O…O2) | *r*(O…O3) |
| A | 1.04 | 1.03 | 1.02 | 1.46 | 1.49 | 1.53 | 2.49 | 2.52 | 2.54 |
| B | 1.04 | 1.03 | 1.02 | 1.46 | 1.50 | 1.53 | 2.50 | 2.52 | 2.54 |
| C | 1.03 | 1.05 | 1.01 | 1.48 | 1.43 | 1.55 | 2.51 | 2.48 | 2.55 |
| D | 1.03 | 1.09 | 1.01 | 1.50 | 1.34 | 1.55 | 2.52 | 2.43 | 2.55 |
| E | 1.03 | 1.05 | 1.01 | 1.48 | 1.43 | 1.55 | 2.51 | 2.48 | 2.55 |
| F | 1.03 | 1.07 | 1.00 | 1.50 | 1.38 | 1.63 | 2.52 | 2.45 | 2.62 |

##### Таблица 4. Результаты квантово-химических расчетов, где *r*(O-H) – расстояние между кислородом и протоном в кислоте комплекса, *r*(O…H) – расстояние между кислородом аниона и протоном кислоты в водородной связи, *r*(O…O) – расстояние между кислородами кислоты и аниона, 1, 2, 3 – номера кислот в комплексе (кислота (1) – анион – кислота (2) – кислота (3)).

##### Комплексы диметилфосфиновой кислоты (CH3)2POOH

##### Квантово-химическими методами были изучены структуры, прочности водородных связей и спектральные характеристики гомосопряженных анионов состава 1:1, 1:2 и 1:3, образованные молекулами кислоты (CH3)2POOH и ее анионом. Как и в случае гомопоряженных анионов гипофосфорной кислоты, для каждого типа гомосопряженных анионов было найдено несколько конформеров. Для комплекса 1:1 найдено четыре локальных энергетических минимума, для комплекса 1:2 – шесть локальных энергетических минимумов, для комплекса 1:3 – восемь локальных энергетических минимумов. Диапазоны изменения энергий локальных минимумов во всех видах комплексов составили 2-3 ккал/моль. Энергия комплексообразования уменьшалась на 2-3 ккал/моль в ряду комплексов 1:1–1:2–1:3. Химический сдвиг мостикового протона δ1H для 1:1 15.49 м.д., для 1:2 13.64 м.д., для 1:3 13.71 м.д. То есть по сути с усложнением комплекса и понижением энергии комплексообразования химический сдвиг протона падает (такая же тенденция наблюдалась в комплексах H2POOH). Химический сдвиг фосфора с усложнением комплекса увеличивался в среднем на 5 м.д. Получается, что с уменьшением энергии комплексообразования наблюдается уменьшение протонного химического сдвига, в то время как химический сдвиг фосфора увеличивается. δ1H и δ31Р чувствительны к изменению структуры водородосвязанных комплексов.

##### Выводы

##### В самоассоциатах (С6Н5О)2РООН, а также в гетерокомплексах этой кислоты с (С6Н5)2РООН наблюдалось образование очень прочных водородных связей с кооперативным взаимодействием. В гетерокомплексах водородная связь между фрагментами различных кислот прочнее, чем между фрагментами одинаковых кислот. Впервые доказано существование и предложена структура циклического тетрамера.

##### По величинам и знакам вицинальных H/D изотопных эффектов на химических сдвигах доказано образование двух конформеров гомосопряженного аниона дифенилфосфиновой кислоты состава 1:2 с антикооперативно взаимодействующими водородными связями.

##### С помощью квантово-химических расчетов было показано, что при усложнении состава гомосопряженного аниона фосфиновой кислоты (1:1 – 1:2 – 1:3 соответственно) происходит уменьшение прочности водородной связи, что вызывает смешение *δ*1Нв сильное поле, а *δ*31Р– в слабое поле.

##### В гомосопряженных анионах фосфиновых кислот конформационное многообразие достигается за счет вращений относительно связей ОН…О, РО в анионе и кислоте. На примере комплекса 1:1 было показано, что высота барьера перехода мостикового протона составляет 0.1 ккал/моль, т.е. такой процесс является быстрым в шкале времен ЯМР.

##### Результаты исследования самоассоциатов и гетерокомплексов (С6Н5)2РООН и (С6Н5О)2РООН кислот были включены в статью Valeriia V. Mulloyarova, Daria O. Ustimchuk, Aleksander Filarowski, Peter M. Tolstoy. H/D Isotope Effects on 1H-NMR Chemical Shifts in Cyclic Heterodimers and Heterotrimers of Phosphinic and Phosphoric Acids*. Molecules* 2020, 25, 1907.

1. **Список литературы**
2. Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Nesbitt, D. J. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry,* 2011, 83(8), 1619–1636.
3. W.L. Koltun. Precision space-filling atomic models. Biopolymers, 1965, **3**, 665-679.
4. G.A. Jeffrey, W. Saenger. Hydrogen Bonding in Biological Structures, Springer, 1991.
5. D.-W. Zhang, H. Wang and Z.-T. Li, “Hydrogen Bonding Motifs: New Progresses,” 2015.
6. G. Gilli, P. Gilli. The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory. 2009.
7. S. Grabowski. Hydrogen Bonding – New Insights. 2006. Springer.
8. J.T. Hynes, J.P. Klinman H.-H. Limbach, R. L. Schowen, Hydrogen‐Transfer Reactions.2007
9. L. Antonov, Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology.
10. Arno Brück, Layton L. McCoy, and Kathleen V. Kilway. Hydrogen Bonds in Carboxylic Acid−Carboxylate Systems in Solution. 1. In Anhydrous, Aprotic Media, *Org. Lett*. 2000, 2, 14, 2007–2009.
11. P. Tolstoy, P. Schah-Mohammedi, S. Smirnov, N. Golubev, G. Denisov, H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc*., 2004, 126, 5621–5634.
12. Valeriia V. Mulloyarova, Daria O. Ustimchuk, Aleksander Filarowski, Peter M. Tolstoy. H/D Isotope Effects on 1H-NMR Chemical Shifts in Cyclic Heterodimers and Heterotrimers of Phosphinic and Phosphoric Acids*. Molecules* 2020, 25, 1907;
13. Du, B., Guo, Q., Pollard, R., Rodriguez, D., Smith, C., Elter, J., “PEM Fuel Cells: Status and Challenges for Commercial Stationary Power Applications”, JOM *J. Min. Met. Mat. Soc*. 2006, 58 (8), 45–49.
14. Winter, M., Brodd, R., “What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?”, *Chem. Rev*. 2004, 104 (10), 4245–4270.
15. Hickner M., Ghassemi H., Kim Y., Einsla R., McGrath E., “Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)”, *Chem. Rev*. 2004, 104, 4587–4612.
16. A. V. Iogansen, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 55, 1585 (1999);
17. G.A. Kumar and M.A. McAllister, *J. Org. Chem*. 63, 6968 (1998);
18. M.G. Siskos, A.G. Tzakos, and I.P. Gerothanassis, *Org. Biomol. Chem*. 13, 8852 (2015);
19. E.Y. Tupikina, G.S. Denisov, S.M. Melikova, S.Y. Kucherov, and P.M. Tolstoy*, J. Mol. Struct.* 129 (2018);
20. H.-H. Limbach, G.S. Denisov, I.G. Shenderovich, P.M. Tolstoy, “Proton Tautomerism in Systems of Increasing Complexity: Examples from Organic Molecules to Enzymes” in “Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology”, Edited by Liudmil Antonov, 2016, John Wiley and Sons.
21. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero. Bifurcated Hydrogen Bonds:  Three-Centered Interactions. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 48, 9925-9932.
22. I.G. Shenderovich, H.-H. Limbach, S.N. Smirnov, P.M. Tolstoy, G.S. Denisov, N.S. Golubev, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2002, 4(22), 5488-5497.
23. G.S. Denisov, S.F. Bureiko, S.Y. Kucherov, P.M. Tolstoy*, Dokl. Phys. Chem*. 2017, 475(1), 115-118.
24. F. N. Keutsch and R. J. Saykally, Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time, Proceedings of the National Academy of Sciences, 98 (2001) 10533-10540.
25. T. Steiner, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102 (35), 7041–7052.
26. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, NY (1960).
27. Limbach, H. H.; Denisov, G. S.; Golubev, N. S. Hydrogen Bond Isotope Effects Studied by NMR. In Isotope Effects in the Biological and Chemical Sciences; Kohen, A., Limbach, H. H., Eds.; Taylor & Francis: Boca Raton FL, 2005; Chapter 7, pp 193−230.
28. E. Yu. Tupikina, A. A. Efimova, G. S. Denisov, P. M. Tolstoy. (2017). NMR Chemical Shift of a Helium Atom as a Probe for Electronic Structure of FH, F-, (FHF)−, and FH2+. Journal of Physical Chemistry A*,*121(50), 9654-9662.
29. P. Schah-Mohammedi, I.G. Shenderovich, C. Detering, H.-H. Limbach, P.M. Tolstoy, S.N. Smirnov, G.S. Denisov, N.S. Golubev, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 12878-12879.
30. B. L. Perrin, *Pure Appl. Chem*., 2009, 81, 571–583.
31. B. L. Perrin and J. S. Lau, *J. Am. Chem. Soc.,* 2006, 128, 11820–11824.
32. S.A. Pylaeva, H. Elgabarty, D. Sebastiani, P.M. Tolstoy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 26107-26120.
33. Steiner, T. Influence of C-H…O Interactions on the Conformation of Methyl Groups Quantified from Neutron Diffraction Data, *Angew. Chem. Int. Ed*., 2002, 41, 48–76.
34. Steiner, T.; Majerz, I.; Wilson, C. *C. Ang. Chem. Int. Ed*. 2001, 40, 2651-2654.
35. Desiraju, G.R.; Steiner, T. The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology; Oxford University Press: England, 1999.
36. S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.,* 2001, 37(9), 871–885.
37. A. Bondi, *J. Phys. Chem*. 1964, 68, 441−451.
38. W. Klopper, M. Quack, M. A. Suhm. J. Chem. Phys., 1998, 108, 10096.
39. Fenu L.A. Scoring functions; in Anonymous Structure-Based Drug Discovery. 2007, pp 223-245.
40. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. М., Химия, 1989.
41. Вуд В., Темперли Г., Роулинсона Дж., Рашбрука Дж. Исследование моделей простых жидкостей методом Монте-Карло. М.:Мир, 1973.
42. Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 384 с. — Глава 6. Метод Хартри — Фока. — стр. 197—267.
43. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev*. 1964, A, 136, B864.
44. W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev*. 1965, A, 140:1133.
45. D. K. U. Gross, J. F. Dobson. M. Petersilka. Density-functional theory of time-dependent phenomena, Springer, 1996, 181, 81-172.
46. Maylis Orio, Dimitrios A. Pantazis, and Frank Neese. Density functional theory. *Photosynth Res*, 2009, 102(2-3): 443–453.
47. Bader, R. (1991). "A quantum theory of molecular structure and its applications". *Chemical Reviews*. 91 (5): 893–928.
48. Gaussian 16. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
49. I. A. Sedov, B. N. Solomonov. Gibbs free energy of hydrogen bonding of aliphatic alcohols with liquid water at 298K. Fluid Phase Equilibria, 315, 16-20, 2012.
50. Соломонов Б.Н. Сольватация органических соединений в циклогексане. Новый метод оценки энтальпии [Текст] / Б.Н. Соломонов, И.С. Антипин, В.Б. Новиков, А.И. Коновалов // *ЖОХ* - 1982. - Т. 52. - С. 2681 - 2688.
51. Rundle, R. E., and Parasol, M. O-H stretching frequencies in very short and possibly symmetrical hydrogen bonds. J. Chem. Phys. 20, 1487–88 (1952).
52. Melikova, S. M., Rutkowski, K. S., Gurinov, A. A., Denisov, G. S., Rospenk, M., & Shenderovich, I. G. (2012). FTIR study of the hydrogen bond symmetry in protonated homodimers of pyridine and collidine in solution. *Journal of Molecular Structure*, 1018(1), 39-44.
53. A.C. Legon, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 12415 (2014).
54. Howard, J.; Tomkinson, J.; Eckert, J.; Goldstone, J.A.; Taylor, A.D. *J. Chem. Phys.* 1983, 78, 3150-3155.
55. Engen Libowitzky. Correlation of O-H stretching frequencies and O-H…O hydrogen bond lengths in minerals. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly (1999).
56. W. Mikenda, S. Steinbiick. Stretching frequency versus bond distance correlation of O-D(H)…F hydrogen bonds in solid hydrates. Journal of molecular structure.
57. Barrow G.M. The hature of hydrogen bonded ion pairs: the reaction of pyridine and carboxylic acids in chloroform.- J.Am.Chem.Soc.,1956, v,78, p. 5802 - 5806.
58. R. E. Asfin, G. S. Denisov, and K. G. Tokhadze. The infrared spectra and enthalpies of strongly bound dimers of phosphinic acids in the gas phase. (CH2Cl)2POOH and (C6H5)2POOH. *J. Mol. Struct*. 2002, 2-3, 161.
59. Asfin, R.E., Denisov, G.S., Poplevchenkov, D.N., et al., Pol. J. Chem., 2002, vol. 76, no. 9, pp. 1223–1231.
60. E.Y. Tupikina, M. Sigalov, I.G. Shenderovich, V.V. Mulloyarova, G.S. Denisov, and P.M. Tolstoy, *J. Chem. Phys.* 150, 114305 (2019).
61. H.-H. Limbach, P.M. Tolstoy, N. Perez-Hernandez, J. Guo, I.G. Shenderovich, G.S. Denisov, *Israel J. Chem.,* 2009, 49, 199-216.
62. I.G. Shenderovich, P.M. Tolstoy, N.S. Golubev, S.N. Smirnov, G.S. Denisov, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc*., 2003, 125, 11710-11720.
63. P.M. Tolstoy, J. Guo, B. Koeppe, N.S. Golubev, G.S. Denisov, S.N. Smirnov, H.-H. Limbach*, J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 10775-10782.
64. L. D. Quin and A. J. Williams. P‒31 NMR Spectra and Computer Assisted Structure Verification. Advanced Chemistry Development, 2004.
65. O. Kuehl, Phosphouous-31 NMR Spectroscopy. Berlin, Heideberg: Springer-Verlag; 2008.
66. Latypov S., Polyancev F., Yakhvarov D., Sinyashina O., *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2015, 17, 6976–6987.
67. Zheng A., Huang S.-J., Liu S.-B., Deng F., *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2011, 13, 14889–14901.
68. Alkorta I., Elguero J., *J. Phys. Org. Chem.* 2017, 3690.
69. Mayer U., Gutmann V., Gerger W., *Monatsh. Chem.* 1975, 106, 1235–1257.
70. I. Yu. Chernyshov, M. V. Vener, I. G. Shenderovich, Local-structure effects on 31P NMR chemical shift tensors in solid state, *J. Chem. Phys*. 2019, 150 , 144706.
71. E. Yu. Tupikina, M. Bodensteiner, P. M. Tolstoy, G. S. Denisov, I. G. Shenderovich, P=O Moiety as an Ambidextrous Hydrogen Bond Acceptor, *J. Phys. Chem*. C 2018, 122, 1711−1720.
72. Elena Yu. Tupikina, Gleb S. Denisov, Peter M. Tolstoy. NMR Study of CHN Hydrogen Bond and Proton Transfer in 1,1-Dinitroethane Complex with 2,4,6-Trimethylpyridine. *The Journal of Physical Chemistry A*  2015, 119, 4, 659-668.
73. V.V. Mulloyarova, I.S. Giba, M.A. Kostin, G.S. Denisov, I.G. Shenderovich, P.M. Tolstoy. Cyclic trimers of phosphinic acids in polar aprotic solvent: symmetry, chirality and H/D isotope effects on NMR chemical shifts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 4901-4910.
74. Mulloyarova, V. V., Giba, I. S., Denisov, G. S., Ostras, A. S. & Tolstoy, P. M., Conformational Mobility and Proton Transfer in Hydrogen-Bonded Dimers and Trimers of Phosphinic and Phosphoric Acids. 2019, В : *Journal of Physical Chemistry A*. 123, 31, стр. 6761-6771.
75. Ubbelohde, A. R.; Gallagher, K. J. Acid-base effects in hydrogen bonds in crystals. Acta Crystallographica, 1955, 8 (2): 71–83.
76. L. S. Khaikin, O. E. Grikina, L. V. Vilkov, A. V. Golubinskii, E. G. Atavin, R. E. Asfin and G. S. Denisov, Gas-Phase Electron Diffraction Study of Cyclic Dimer of Dimethylphosphinic Acid (Me2P(ОO)OH)2 Using Quantum-Chemical Data and A Priori Force Field, *J. Mol. Struct.*, 2003, 658, 153–170.
77. L. S. Khaikin, O. E. Grikina, A. V. Golubinskii, L. V. Vilkov, E. G. Atavin, R. E. Asfin and G. S. Denisov, Geometry of a Strong Hydrogen Bond as Determined by Gas-Phase Electron Diffraction: The Cyclic Dimer of Dimethylphosphinic Acid, *Dokl. Phys. Chem*., 2003, 390, 158–162.
78. Fenske, D.; Mattes, R.; Lons, J.; Tebbe, K.F. Die Kristallstruktur von Diphenylphosphinsaure. *Chem. Ber*. 1973, 106, 1139–1144.
79. P. Ioannou, V. Dimethylphosphinato and dimethylarsinato complexes of Sb(III) and Bi(III) and their chemistry.*Monatsh. Chem*. 2012, 143, 1349–1356.
80. B. Detering, P. M. Tolstoy, N. S. Golubev, G. S. Denisov and H. H. Limbach, Vicinal H/D Isotope Effects in NMR Spectra of Complexes with Coupled Hydrogen Bonds: Phosphoric Acids, *Dokl. Phys. Chem*., 2001, 379, 191–193.
81. J.A. Mader, B.C. Benicewicz. Synthesis and properties of segmented block copolymers of functionalised polybenzimidazoles for high‐temperature PEM fuel cells. Fuel Cells, 2011, 11, 222-237.
82. D.Markova, A.Kumar, M.Klapper, K.Müllen. Phosphonic acid-containing homo-, AB and BAB block copolymers via ATRP designed for fuel cell applications. *Polymer*, 2009, 50, 15, 3411-3421.
83. Dimitrov I., Takamuku S., Jankova K., Jannasch P., Hvilsted S. Proton conducting graft copolymers with tunable length and density of phosphonated side chains for fuel cell membranes. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450, 362-368.
84. J. S. Siegel and F. A. I. Anet, Dichlorofluoromethane-d: a Versatile Solvent for VT-NMR Experiments, *J. Org. Chem*., 1988, 53, 2629–2630.
85. Harris, R.K.; Becker, E.D.; Cabral de Menezes, S.M.; Goodfellow, R.; Granger, P. NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC recommendations 2001). *Pure Appl. Chem*. 2001, 73, 1795–1818.
86. https://bruker.com/
87. http://mestrelab.com/
88. https://gaussian.com/g\_prod/gv5.htm/
89. www.chemcraftprog.com/