

УДК 544.174.3, 544.142.4

## КООПЕРАТИВНЫЕ И СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМАХ С ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ: БУТАНОЛ-1 И БУТАНДИОЛ-1,4

*М.А. Варфоломеев, Д.И. Абайдуллина, Б.Н. Соломонов*

### Аннотация

Методом ИК-спектроскопии проведено изучение кооперативных и сольватационных эффектов в бутаноле-1, бутандиоле-1,4 и их комплексах с протоноакцепторами. Проанализировано влияние среды на частоты свободных и самоассоциированных О–Н-групп данных спиртов. Показано, что частоты поглощения свободных О–Н-групп в серии растворителей одинаковы и их величина определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием со средой. Частоты связанных О–Н-групп бутанола-1 и бутандиола-1,4 по-разному зависят от среды. Проведена оценка кооперативности внутримолекулярных водородных связей в комплексах бутандиола-1,4 с протоноакцепторами в среде тетра-хлорметана. Показано, что величина кооперативного эффекта различна для каждого исследуемого комплекса. Выявлено, что коэффициенты кооперативности межмолекулярных водородных связей в тройных комплексах бутанола-1 и бутандиола-1,4 с основаниями аналогичным образом зависят от протоноакцепторности взаимодействующих молекул.

**Ключевые слова:** кооперативность, внутримолекулярная водородная связь, ИК-спектроскопия, бутандиол-1,4, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, протоноакцепторность.

---

### Введение

Водородные связи (ВС) относятся к наиболее важным типам межмолекулярных взаимодействий [1, 2]. Прочность их меняется в широких пределах от нескольких десятых до сотни кДж/моль [2]. В связи с этим ВС оказывают огромное влияние на свойства молекул, в которых они реализуются [1]. В настоящее время достаточно хорошо изучены системы с межмолекулярными водородными связями. Разработан целый ряд подходов по оценке их энергетики в двойных комплексах [3–5]. Недавно был предложен метод, позволяющий определять параметры межмолекулярных водородных связей в сложных надмолекулярных кластерах и учитывающий эффекты реорганизации и кооперативности взаимодействий [6]. С другой стороны, на сегодняшний день осталось большое количество незатронутых вопросов, возникающих при исследовании систем с внутримолекулярными водородными связями (ВВС). Следует отметить, что данный тип водородных связей очень важен при изучении различных физико-химических процессов, при анализе свойств биологически важных молекул, таких, как белки, нуклеиновые кислоты и сахара [7–9]. Внутримолекулярные водородные связи определяют структуру многих супрамолекулярных

рецепторов. Одними из самых простых систем, в которых реализуются ВВС, являются алифатические диолы. Прочность водородных связей в них существенно зависит от размера образующегося внутримолекулярного цикла. Ранее в литературе проводились теоретические и экспериментальные исследования ВВС в диолах [10–12]. В работе [10] было обнаружено, что наиболее прочными среди них являются внутримолекулярные ассоциаты в диолах-1,4. Несмотря на все эти исследования, в литературе отсутствует информация о влиянии среды на системы с ВВС, о том, насколько оно сопоставимо с сольватационными эффектами на свойства одноатомных спиртов, в которых возможно образование только межмолекулярных водородных связей.

В настоящее время при изучении водородных связей большое внимание уделяется исследованиям явления кооперативности [12–15]. Суть данного явления заключается в изменении прочности взаимодействия между двумя партнерами при переходе от простого комплекса состава 1 : 1 к более сложным кластерам. Кооперативность взаимодействий еще в большей степени проявляется при образовании ВВС. Этот факт был подтвержден при изучении молекулярного связывания в каликсаренах [16] и карбогидратах [17]. Однако отмечается недостаточный объем информации о количественных параметрах кооперативного эффекта в системах с внутримолекулярными водородными связями [12]. Это не позволяет обнаружить закономерности между структурой взаимодействующих молекул и величиной кооперативности, а также мешает прогнозировать ее проявление в различных системах.

В данной работе предпринято исследование роли сольватационных и кооперативных эффектов в системах с внутримолекулярными водородными связями, направленное на разработку подходов по их количественной оценке. Методом ИК-спектроскопии проведен сопоставительный анализ частот поглощения связанных и свободных О–Н-групп бутанола-1 и бутандиола-1,4, отличающихся друг от друга только наличием одной дополнительной гидроксильной группы, в среде инертных, протонодонорных и протоноакцепторных растворителей.

## 1. Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировались на Фурье-спектрометре Bruker “Vector-22” в спектральном диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Интерферограммы записывали с разрешением 1  $\text{см}^{-1}$ , число сканов – 128. Использовали кюветы из NaCl с толщиной поглощающего слоя 3.2 мм, из CaF<sub>2</sub> с толщиной поглощающего слоя 0.1 и 1.0 мм. Толщина кювет подбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность исследуемой полосы лежала в пределах 0.2–1.0. Концентрации спиртов в растворе составляли 0.2–2.0 об. %. Перекрывающиеся полосы раскладывали на одиночные составляющие, описываемые либо функцией Лоренца, либо суммой функций Лоренца и Гаусса, либо их произведением, с использованием программы Peak Fit 4.1.

Методика выделения полос гидроксильных групп кооперативных комплексов в среде чистых протоноакцепторов заключалась в регистрации спектров растворов с низкой концентрацией спирта, соответствующей 0.4 об. %, с последующим увеличением концентрации до 2 об. %. Спектры нормировались

по интенсивности, и при вычитании из спектра раствора с большей концентрацией спирта спектра с меньшей концентрацией получались контуры полос, соответствующих кооперативно связанным О–Н-группам.

Растворители, которые были использованы в ходе проведения работы, представляют собой, как правило, продажные реактивы квалификации «ч», «хч», «чда». Их осушка и очистка проводилась в соответствии со стандартными методиками [18, 19].

## 2. Обсуждение результатов

Частота валентного колебания молекулы при переносе ее из газовой фазы в раствор существенно меняется за счет проявления различных типов межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим экспериментальный сдвиг полосы поглощения можно представить как сумму различных вкладов:

$$\Delta \nu_{\text{эксп}} = \Delta \nu_{\text{ВВ}} + \Delta \nu_{\text{ВС}} + \Delta \nu_{\text{кооп}}, \quad (1)$$

где  $\Delta \nu_{\text{эксп}}$  – экспериментально измеренный сдвиг частоты,  $\Delta \nu_{\text{ВВ}}$  – сдвиг частоты, обусловленный неспецифическими взаимодействиями,  $\Delta \nu_{\text{ВС}}$  – сдвиг частоты, обусловленный образованием водородной связи,  $\Delta \nu_{\text{кооп}}$  – вклад кооперативных взаимодействий в сдвиг частоты валентных колебаний. Нами исследовано влияние этих вкладов на частоты гидроксильных групп бутанола-1 и бутандиола-1,4 в различных средах.

Изучение влияния ван-дер-ваальсовых взаимодействий на частоты поглощения свободных О–Н-групп является достаточно сложной задачей, поскольку спирты, обладая одновременно протоноакцепторной и протонодонорной способностью, могут образовывать водородные связи со многими растворителями. Поэтому для анализа сольватационного эффекта мы использовали ограниченный круг растворителей, которые либо не способны вступать в специфические взаимодействия, либо могут выступать только как слабые протонодоноры, в этом случае в спектрах не наблюдается дополнительный сдвиг частоты гидроксильной группы, обусловленный специфическими взаимодействиями. В табл. 1 представлены измеренные частоты поглощения свободных О–Н-групп бутанола-1 и бутандиола-1,4.

Табл. 1

Значения частот для мономера бутанола-1 и свободной О–Н-группы бутандиола-1,4 в инертных растворителях

Растворитель $S_{vw}$	гексан 0	тетрахлорметан 1.4	хлороформ 1.8	дихлорметан 2.7	газ –2.6
Спирт					
1-Бутанол	3648	3635	3623	3615	3679
1,4-Бутандиол	3647	3633	3623	3613	3681

Из таблицы видно, что они существенно меняются при переходе от одной среды к другой, при этом их значения для двух объектов практически совпадают между собой. Это значит, что появление второй гидроксильной группы

в молекуле спирта существенно не сказывается на свойствах исходной свободной О–Н-группы. Для анализа сольватационного эффекта использовали модель, основанную на применении параметра растворителя  $S_{VW}$ . Данный параметр получен на основе термодимического изучения сольватации алканов, способных только к неспецифическим взаимодействиям со средой, в органических неэлектролитах. Величина  $S_{VW}$  определяется только способностью растворителя к ван-дер-ваальсовым взаимодействиям:

$$S_{VW} = \sqrt{\frac{\Delta H_p^{Y/S}}{V_X^Y}}. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta H_p^{Y/S}$  – энтальпия растворения алкана в исследуемом растворителе  $S$ ,  $V_X^Y$  – объем молекулы алкана, рассчитанный по Мак-Говену.

Нами обнаружено, что изменение частот поглощения свободных О–Н-групп исследуемых веществ, связанное с влиянием среды, хорошо описывается при помощи параметра  $S_{VW}$  [4] (табл. 2). Это подтверждает, что сольватационный эффект обусловлен ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. На основе параметров полученных зависимостей между частотами и значениями  $S_{VW}$  рассчитаны частоты поглощения свободных О–Н-групп данных молекул в газовой фазе. Они представлены в табл. 1. По разнице между частотой в газе и в дихлорметане мы можем оценить сдвиг частоты, обусловленный непосредственно ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями со средой. Он составляет  $64 \text{ см}^{-1}$  для бутанола-1 и  $68 \text{ см}^{-1}$  для бутандиола-1,4. Данные величины показывают, что неспецифические взаимодействия со средой могут приводить к существенным изменениям в ИК-спектрах молекул.

Табл. 2

Параметры линейных корреляций вида  $\nu = a + bS_{VW}$  для мономера бутанола-1 и свободной О–Н-группы бутандиола-1,4 в инертных растворителях

Спирт	$a$	$b$	$R$	$S$
Бутанол-1	3649	-11.5	0.995	1.8
Бутандиол-1,4	3648	-12.8	0.989	2.6

Ранее отмечали, что диолы способны образовывать внутримолекулярные водородные связи. На рис. 1 представлены ИК-спектры бутандиола-1,4 в области поглощения гидроксильной группы. Хорошо видно, что даже при маленькой концентрации спирта в спектрах наблюдаются две полосы валентных колебаний. Одна из них относится к поглощению О–Н-группы, образовавшей водородную связь с кислородом другой гидроксильной группы. Вторая, более интенсивная, полоса отвечает за суммарное поглощение свободной гидроксильной группы несвязанных молекул бутандиола-1,4, а также гидроксильной группы внутримолекулярного ассоциата, в которой протон остается свободным. При увеличении концентрации обе полосы увеличиваются пропорционально. Для бутанола-1 наблюдается иная картина (рис. 2): при трех наименьших концентрациях в спектрах присутствует одна полоса свободных гидроксильных

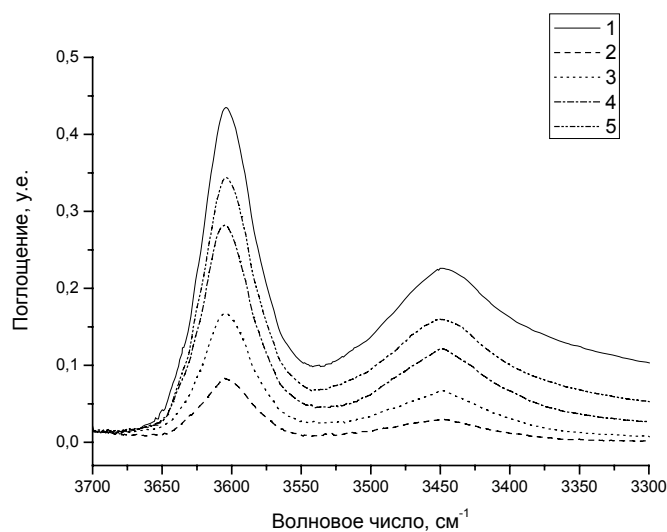


Рис. 1. Спектры бутандиола-1,4 в бензоле (объемные концентрации бутандиола-1,4: 1 – 1.0%; 2 – 0.8%; 3 – 0.6%; 4 – 0.4%, 5 – 0.2%)

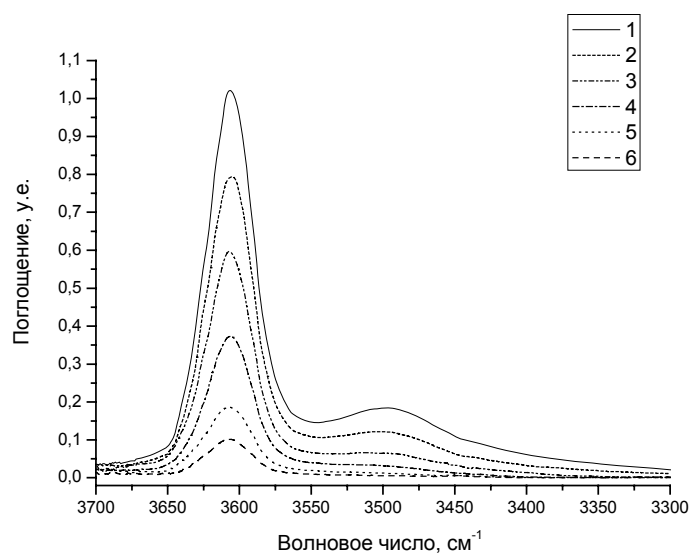


Рис. 2. Спектры бутанола-1 в бензоле (объемные концентрации бутанола-1: 1 – 1%; 2 – 0.8%, 3 – 0.6%, 4 – 0.4%, 5 – 0.2%, 6 – 0.1%)

групп. Только при содержании спирта 0.6 об. % и более начинает появляться полоса межмолекулярного ассоциата, структура которого, по-видимому, соответствует димеру.

В табл. 3 представлены частоты изучаемых водородосвязанных структур в серии растворителей. Интересно отметить, что внутримолекулярная водородная

Табл. 3

Значения частот для димера бутанола-1 и внутримолекулярно связанной О–Н-группы бутандиола-1,4 в инертных растворителях

Растворитель $S_{vw}$ Спирт	гексан 0	тетрахлорметан 1.4	бензол 2.2	1,2-дихлорэтан 2.9	газ –2.6
Бутанол-1	3533	3510	3496	3478	3582
Бутандиол-1,4	3504	3472	3449	3429	3573

Табл. 4

Параметры линейных корреляций вида  $\nu = a + bS_{vw}$  для димера бутанола-1 и внутримолекулярно связанной О–Н-группы бутандиола-1,4 в инертных растворителях

Спирт	$a$	$b$	$R$	$S$
Бутанол-1	3534	–18.6	0.995	2.9
Бутандиол-1,4	3506	–25.8	0.998	2.4

связь является более прочной, чем межмолекулярная, поскольку ее частота меньше. Сольватационный эффект на частоты связанных О–Н-групп хорошо описывается параметром  $S_{vw}$  (табл. 4). Однако чувствительность к среде у них различается. Так, частота поглощения связанной О–Н-группы внутримолекулярного ассоциата бутандиола-1,4 существенно зависит от среды, нежели частота связанной О–Н-группы димера бутанола-1. Отсюда следует, что чем прочнее водородная связь, тем она более чувствительна к эффектам среды.

По уравнению  $\nu_S^{\text{OH}_{\text{связ}}} = a + bS_{vw}$  (величины  $a$  и  $b$  даны в табл. 4) были рассчитаны частоты связанных О–Н-групп бутанола-1 и бутандиола-1,4 в газовой фазе. Данные величины представлены в табл. 3. Сдвиг частот ассоциатов при переносе из газа в раствор 1,2-дихлорэтана соответствует вкладу ван-дер-ваальсовых взаимодействий со средой. В данных системах он достигает 104 и 144  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Анализ литературных данных показал, что сдвиг частоты, обусловленный неспецифическими взаимодействиями с растворителем, сравним по величине с образованием водородной связи средней силы. Сходные выводы мы получили и при изучении самоассоциации молекул в серии растворителей.

При добавлении в раствор исследуемых объектов в инертном растворителе протоноакцепторов происходит образование комплексов. Структура их для бутанола-1 и бутандиола-1,4 будет различаться (схема 1, структуры (2), (3)).

Ранее в работах Люка [12] было показано, что в комплексах бутандиола-1,4 происходит упрочнение водородных связей по сравнению с комплексами бутанола-1 и внутримолекулярным ассоциатом бутандиола-1,4 (схема 1, структура (1)). Авторами был предложен способ оценки кооперативного эффекта в таких системах. Он основан на сопоставлении частот О–Н-групп комплексов бутанола-1 с частотами комплексов бутандиола-1,4. Однако в работе [12] есть несколько грубых усреднений. Полученные коэффициенты кооперативности приняты равными для всех используемых оснований, хотя в работе [12] наблюдается существенное выпадение частот поглощения от прямой, значительно превышающее

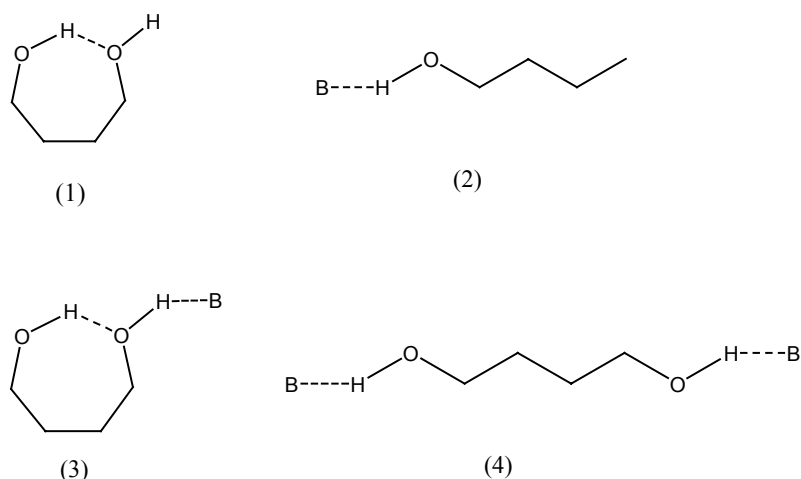


Схема 1. Структуры исследуемых комплексов бутанола-1 и бутандиола-1,4

Табл. 5

Частоты валентных колебаний О–Н-групп комплексов бутандиола-1,4 ( $\nu_{b(\text{CCl}_4)}$  и  $\nu_{\text{Ox}(\text{CCl}_4)}$ ) и бутанола-1 ( $\nu_{\text{CCl}_4}^{\text{BuOH}\dots\text{B}}$ ) с протоноакцепторами в тетрахлорметане, коэффициенты кооперативности водородных связей

Основание	$\nu_{\text{CCl}_4}^{\text{BuOH}\dots\text{B}}$	$\nu_{b(\text{CCl}_4)}$	$\nu_{\text{Ox}(\text{CCl}_4)}$	$A_b$	$A_{\text{Ox}}$
Ацетон	3522	3510	3426	1.11	1.29
Ацетонитрил	3560	3540	3417	1.27	1.34
Диметилсульфоксид	3425	3340	3405	1.41	1.42
Диэтиловый эфир	3498	3468	3404	1.22	1.42
Нитрометан	3600	3594	3430	1.18	1.26
Пиридин	3360	3255	3350	1.38	1.76
Тetraгидрофуран	3483	3380	3470	1.69	1.01
Триэтиламин	3205	3140	3355	1.15	1.73
Этилацетат	3558	3537	3428	1.28	1.27

ошибку эксперимента. К тому же при определении коэффициента кооперативности внутримолекулярной водородной связи ОН...О сопоставление частот, относящихся к группам, участвующим в разных по типу водородных связях, является некорректным. В настоящей работе проведен анализ, полученных Люком [12] частот поглощения О–Н-групп в комплексах бутандиола-1,4 с основаниями в тетрахлорметане, с использованием методики по оценке кооперативного эффекта в надмолекулярных структурах алифатических спиртов [15]. В табл. 5 представлены частоты поглощения О–Н-групп бутандиола-1,4 в комплексах с протоноакцепторами (схема 1, структура (3)), а также значения частот О–Н-групп межмолекулярных комплексов бутанола-1 с основаниями (схема 1, структура (2)) в тетрахлорметане, полученные в работе [12].

Обнаружено, что частоты комплексов бутанола-1 и бутандиола-1,4 без внутримолекулярных водородных связей с основаниями (схема 1, структуры (2) и (4)) практически совпадают. Это говорит о том, что их протонодонорные способности

одинаковы, и можно использовать эти частоты для моделирования. Частоты связанных с основаниями О–Н-групп в комплексах бутанола-1 (схема 1, структура (2)) заметно больше по величине, чем частоты О–Н-групп ( $\nu_{b(CCl_4)}$ ) в комплексах бутандиола-1,4 (схема 1, структура (3)), что вызвано влиянием внутримолекулярной водородной связи на прочность межмолекулярной, то есть кооперативностью взаимодействий. В отличие от выводов в работе [12] полагаем, что коэффициенты кооперативности водородных связей в комплексах бутандиола-1,4 с основаниями в тетрахлорметане должны рассчитываться отдельно для каждой конкретной системы, а не из сопоставления частот по всем исследуемым комплексам, поскольку явление кооперативности очень сложное по природе и его величина зависит как от структуры донора протонов, так и акцептора. Для оценки кооперативного эффекта нами предложены соотношения, которые основаны на хорошо известной пропорциональности между энтальпией водородной связи и сдвигом частоты комплекса:

$$A_b = \frac{\nu_{\text{своб}} - \nu_b}{\nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{ОН...В}}}, \quad (3)$$

$$A_{\text{Ох}} = \frac{\nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{Ох}}}{\nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{ОН...О}}}, \quad (4)$$

где  $A_b$  и  $A_{\text{Ох}}$  – коэффициенты кооперативности водородных связей О–Н...В и О–Н...О в комплексах бутандиола-1,4 с протоноакцепторами;  $\nu_{\text{своб}}$  – значение частоты валентных колебаний незакомплексованной гидроксильной группы бутандиола-1,4 в тетрахлорметане ( $3633 \text{ см}^{-1}$ );  $\nu_b$  и  $\nu_{\text{Ох}}$  – частоты валентных колебаний О–Н-групп, связанных с протоноакцептором и с атомом кислорода второй гидроксильной группы соответственно;  $\nu_{\text{ОН...В}}$  – значение частоты комплекса бутанола-1 с используемыми основаниями состава 1 : 1;  $\nu_{\text{ОН...О}}$  – частота некооперативной внутримолекулярносвязанной О–Н-группы бутандиола-1,4 в тетрахлорметане ( $3472 \text{ см}^{-1}$ ).

Соотношения (3) и (4) показывают, во сколько раз сдвиги частот в комплексе (3) (схема 1) больше, чем в комплексах (1) и (4) (схема 1), а следовательно, говорят об упрочнении водородных связей. Для расчета коэффициента кооперативности ВВС (4) использовали в качестве реперной точки частоту О–Н-группы внутримолекулярного ассоциата без водородной связи с основанием в среде тетрахлорметана. Это, следуя полученным данным, более корректно, чем использование частоты О–Н-группы в комплексе бутанола-1 с основанием. В табл. 5 представлены рассчитанные величины коэффициентов кооперативности. Хорошо видно, что они существенно различаются между собой. Максимальная величина кооперативного эффекта наблюдается в комплексах бутандиола-1,4 с тетрагидрофураном для водородной связи О–Н...В и с пиридином для водородной связи О–Н...О. Она составляет 69 и 76% соответственно, то есть упрочнение водородных связей происходит практически вдвое. Таким образом, кооперативный эффект существенно влияет на свойства данных комплексов.





Табл. 6

Значения частот кооперативных комплексов ( $\nu_b$ ) бутанола-1 и бутандиола-1,4 с протоноакцепторами (В), коэффициенты кооперативности  $A_b$ , а также значение частот некооперативных комплексов спиртов с основаниями состава 1 : 1 ( $\nu$ )

В	Бутанол-1			Бутандиол-1,4		
	$\nu$	$\nu_b$	$A_b$	$\nu$	$\nu_b$	$A_b$
ТГФ	3478	3394	1.56	3475	3380	1.62
ДЭЭ	3502	3414	1.67	–	–	–
ДМСО	3376	3251	1.54	3377	3252	1.55
пиридин	3313	3185	1.42	3311	3174	1.44
3-пиколин	3312	3173	1.45	3309	3169	1.44
ТЭА	3235	3119	1.29	3237	3114	1.31
ДМФА	3445	3337	1.64	3443	3333	1.64

Табл. 7

Значения частот кооперативных комплексов ( $\nu_{Ox}$ ) бутанола-1 и бутандиола-1,4 с протоноакцепторами (В), коэффициенты кооперативности  $A_{Ox}$ , а также значение частот некооперативных комплексов спиртов с основаниями состава 1 : 1 ( $\nu$ )

В	Бутанол-1			Бутандиол-1,4		
	$\nu$	$\nu_{Ox}$	$A_{Ox}$	$\nu$	$\nu_{Ox}$	$A_{Ox}$
ТГФ	–	–	–	3475	3442	1.11
ДМСО	3376	3453	1.09	3377	3377	1.14
пиридин	3313	3414	1.54	3311	3411	1.15
3-пиколин	3312	3423	1.53	3309	3419	1.17
ТЭА	3235	3436	1.72	3237	3432	1.41
ДМФА	3445	3477	1.02	–	–	–

полосы начинает меняться за счет образования комплексов более сложного состава. По разностным спектрам можно определить частоты поглощения интересующих нас тройных комплексов. На рис. 3 представлен пример определения частот для растворов бутандиола-1,4 в пиридине. Нижний контур представляет собой разностный спектр для двух концентраций. Мы видим, что он состоит из двух полос, относящихся к поглощению связанных О–Н-групп тройного комплекса (схема 2). Следует отметить, что подобное изменение формы полосы не может быть вызвано простым уширением контура по тем или иным причинам, поскольку в этом случае разностные полосы должны быть абсолютно симметричны. Однако это не наблюдается в исследуемых системах, что хорошо видно на рис. 3. Аналогичным образом изучались кооперативные эффекты и в комплексах бутанола-1.

В табл. 6 и 7 приведены частоты тройных комплексов бутанола-1 и бутандиола-1,4 с протоноакцепторами. Там же представлены значения полос поглощения комплексов состава 1 : 1. Они имеют более высокие значения частот, чем тройные кластеры.

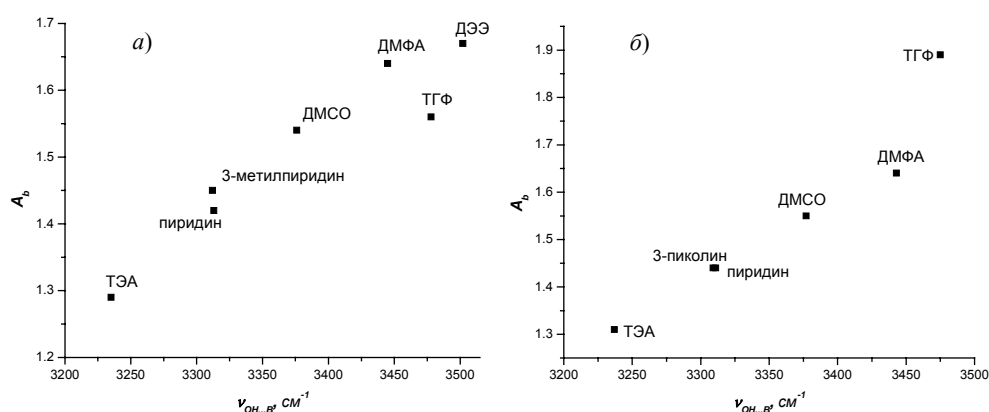


Рис. 4. Зависимость коэффициентов кооперативности  $A_b$  от протонакцепторности основания для комплексов бутанола-1 (а) и бутандиола-1,4 (б)

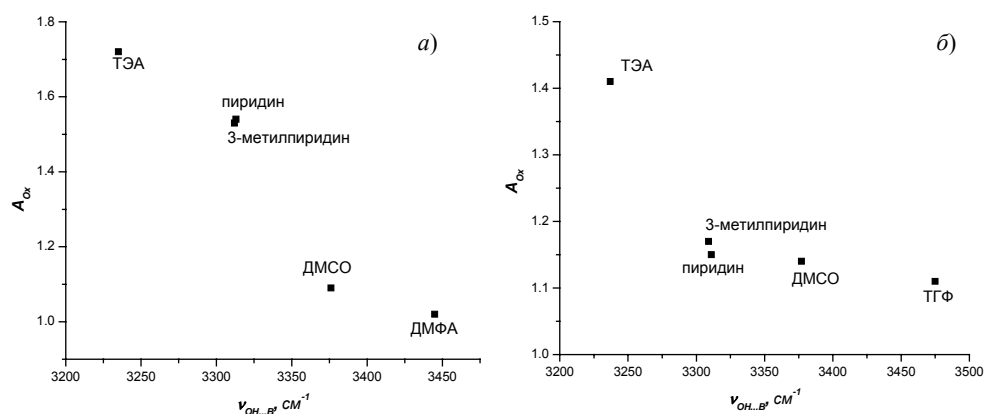


Рис. 5. Зависимость коэффициентов кооперативности  $A_{ox}$  от протонакцепторности основания для комплексов бутанола-1 (а) и бутандиола-1,4 (б)

По соотношениям, аналогичным (3) и (4), были рассчитаны коэффициенты кооперативности обеих водородных связей в тройных комплексах. Все полученные величины оказались больше единицы, что говорит о проявлении положительной кооперативности, то есть об упрочнении водородных связей в многочастичных системах. Значения  $A_b$  для бутанола-1 и бутандиола-1,4 практически одинаковы. Кооперативный эффект на вторую водородную связь для двух спиртов несколько различается, причем для бутанола-1 он меняется в более широких пределах. Если рассматривать полученные данные с точки зрения используемых оснований, значения коэффициентов кооперативности водородных связей существенно различаются между собой. Для того чтобы проанализировать от чего зависят эти величины, мы решили сопоставить их с параметрами взаимодействующих молекул. На рис. 4 и 5 представлены зависимости величин  $A_b$  и  $A_{ox}$  от протонакцепторности оснований В.

Как следует из полученных данных, что коэффициенты кооперативности по-разному зависят от протонакцепторности. Так, коэффициент кооперативности водородной связи O–H...B уменьшается, а O–H...O увеличивается с ростом акцепторной способности B. Аналогичные результаты были получены ранее для комплексов метанола [15]. Такое совпадение говорит об общей зависимости коэффициентов кооперативности водородных связей в тройных комплексах алифатических спиртов от протонакцепторности оснований. Эта корреляция выполняется как для спиртов, имеющих различные по длине алкильные радикалы, так и для диолов, обладающих несколькими гидроксильными группами в своем составе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32734), гранта Президента РФ № МК-1462.2008.3 и гранта BRHE № Y5-C-07-12.

### Summary

*M.A. Varfolomeev, D.I. Abaidullina, B.N. Solomonov.* Cooperative and Solvent Effects in Systems with Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonds: 1-Butanol and 1,4-Butanediol.

Cooperative and solvent effect in butanol-1, butanediol-1,4 and its complexes with proton acceptors were studied by IR-spectroscopy method. Frequencies of free O–H groups of studied alcohols in some solvents were measured. These frequencies are shown to be equal for butanol-1 and butanediol-1,4, their values being determined by van der Waals interaction with solvent. Measurements of frequencies of H-bonded O–H group of linear butanol-1 dimer and intramolecular complex of butanediol-1,4 in series of solvents were made. Obtained data shows that intramolecular hydrogen bond is stronger than intermolecular hydrogen bond. Solvent influences frequencies of H-bonded O–H groups. Stronger hydrogen bond of butanediol-1,4 is more sensitive to media. Frequencies of free and H-bonded O–H groups linearly depend on solvent parameter  $S_{VW}$ . Frequency shifts of O–H group of studied alcohols from gas phase to the solvent induced by van der Waals interaction are more than  $100\text{ cm}^{-1}$ . Such effect is comparable with hydrogen bond formation process.

Cooperativity effects in complexes of butanediol-1,4 with proton acceptors in tetracholomethane were calculated. Two hydrogen bonds in these complexes are strengthened by influence on each other. Obtained cooperativity factors significantly depend on proton acceptors' structure. Its values are changed from 1.11 to 1.69 for O–H...B H-bond (B – proton acceptor molecule) and from 1.01 to 1.76 for O–H...O H-bond.

Investigation of cooperativity effects in ternary complexes of butanol-1 and butanediol-1,4 with proton acceptors was carried out. IR-spectra of alcohol solutions in proton acceptors media of different concentrations (0.4 to 2%) were measured. Frequencies of H-bonded O–H groups in ternary complexes ROH...O(R)H...B were determined from differential spectra. Cooperativity factors in studied systems were calculated using the method proposed earlier. In all complexes, cooperativity factor values are above unit due to positive cooperativity (strengthening of H-bonds). Analysis of obtained data shows that cooperativity factors of O–H...B H-bond decrease and O–H...O H-bond increase with increasing of proton acceptor ability of B molecules. This is a general tendency satisfied for alcohols with different length of alkyl groups and quantity of hydroxyl groups in molecule.

**Key words:** cooperativity, intramolecular hydrogen bond, IR-spectroscopy, 1,4-butane-diol, van der Waals interactions, proton acceptor ability.

## Литература

1. *Jeffrey G.A.* An introduction to hydrogen bonding. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1997. – 284 p.
2. *Steiner Th.* The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No 1. – P. 48.
3. *Solomonov B.N., Novikov V.B.* Solution calorimetry of organic nonelectrolytes as a tool for investigation of intermolecular interactions // *JPOC.* – 2008. – V. 21, No 1. – P. 2–13.
4. *Kamlet M.J., Abboud J.L., Taft R.W.* The solvatochromic comparison method. 6. The  $\pi$  scale of solvent polarities // *JACS.* – 1977. – V. 99. – P. 6027–6038.
5. *Taft R.W., Abboud J.-L.M., Kamlet M.J., Abraham M.H.* Linear solvation energy relations // *J. Sol. Chem.* – 1985. – V. 14. – P. 153–186.
6. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B.* A new method for the determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy of proton acceptors with associated species of alcohols // *JPOC.* – 2006. – V. 19. – P. 263–268.
7. *Kobko N., Dannenberg J.* Cooperativity in amide hydrogen bonding chains. Relation between energy, position, and H-bond chain length in peptide and protein folding // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107, No 48. – P. 10389–10395.
8. *Williams D.H., Stephens E., O'Brien D.P., Zhou M.* Understanding noncovalent interactions: ligand binding energy and catalytic efficiency from ligand-induced reductions in motion within receptors and enzymes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No 48. – P. 6596–6616.
9. *Luque F.J., Lopez J.M., Lopez M. de la Paz, Vicent C., Orozco M.* Role of intramolecular hydrogen bonds in the intermolecular hydrogen bonding of Carbohydrates // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 6690–6696.
10. *Iwamoto R., Matsuda T., Kusanagi H.* Contrast effect of hydrogen bonding on the acceptor and donor OH groups of intramolecularly hydrogen-bonded OH pairs in diols // *Spectrochim. Acta.* – 2005. – V. 62. – No 1–3. – P. 97–104.
11. *Lopes J.J., Rosado M.T.S., Reva I., Fausto R., Eusebio M.E., Redinha J.S.* Conformational Study of Monomeric 2,3-Butanediols by Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy and DFT Calculations // *J. Phys. Chem.* – 2006. – V. 110, No 12. – P. 4169–4179.
12. *Kleeberg H., Klein D., Luck W.A.P.* Quantitative Infrared Spectroscopic Investigations of Hydrogen-Bond Cooperativity // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P. 3200–3203.
13. *Prins L.J., Reinhoudt D.N., Timmerman P.* Noncovalent synthesis using hydrogen bonding // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40, No 13. – P. 2382–2426.
14. *Langoor M., van der Maas J.H.* Conformational analysis of alcohols with competitive intramolecular hydrogen bond interactions part II // *Vibr. Spectr.* – 1997. – V. 14, No 2. – P. 261–274.
15. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B., Klimovitskii A.E.* New thermochemical parameter for describing solvent effects on IR stretching vibration frequencies. Communication 2. Assessment of cooperativity effects // *Spectrochim. Acta.* – 2006. – V. A64. – P. 405–411.
16. *Katsyuba S., Kovalenko V. et al.* Vibrational spectra, co-operative intramolecular hydrogen bonding and conformations of calyx[4]arene and thiacalix[4]arene molecules and their para-tert-butyl derivatives // *Org. Biomol. Chem.* – 2005 – V. 3. – P. 2558–2565.
17. *Vicente V., Martin J., Jimenez-Barbero J., Chiara J.L., Vicent C.* Hydrogen-bonding cooperativity: using an intramolecular hydrogen bond to design a carbohydrate derivative with a cooperative hydrogen-bond donor centre // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10. – P. 4240–4251.

18. *Perrin D.D., Armarego L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. – Oxford: Pergamon Press, 1980. – 568 p.
19. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. – М.: Иностран. лит., 1958. – 519 с.

Поступила в редакцию  
13.11.08

---

**Варфоломеев Михаил Алексеевич** – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *mikhail.varfolomeev@ksu.ru*

**Абайдуллина Диляра Ильдаровна** – аспирант кафедры физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *a.dilyara@inbox.ru*

**Соломонов Борис Николаевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Boris.Solomonov@ksu.ru*