

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКИЛАМИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТАМИ БРЕНСТЕДА

© 2022 г. И. В. Федорова^{a,*}, М. Е. Яблоков^b, Л. П. Сафонова^a

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: fiv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 28.04.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Обобщены и проанализированы результаты квантово-химических исследований взаимодействия NH_3 и алкиламинов $(\text{R})_n\text{NH}_{3-n}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ и $n = 1-3$) с рядом протонных кислот различной силы. Получены данные о протонном сродстве алкиламинов и анионов кислот. Оценены энергетические характеристики образующихся в результате кислотно-основного взаимодействия молекулярных комплексов и ионных пар. Предложено использовать величины разности протонного сродства аниона кислоты и алкиламина для оценки степени переноса протона при кислотно-основных взаимодействиях.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, перенос протона, протонное сродство, энергии Гиббса, энергии взаимодействия, алкиламины, кислоты Бренстеда

DOI: 10.31857/S004445372212010X

За последние несколько десятилетий протонные ионные жидкости (ПИЖ, соли органических оснований и кислот Бренстеда) приобрели особое значение по ряду причин. С точки зрения фундаментальных исследований, данные объекты представляют большой интерес, поскольку в них, наряду с кулоновскими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, большую роль в образовании определенной структуры ионной жидкости играет водородное связывание, влияя тем самым на их физико-химические свойства [1–4]. Широкий набор различных катионов и анионов позволяет получить ионные жидкости с необходимыми для практического применения свойствами [5–7].

К настоящему времени существует большое разнообразие ПИЖ на основе различных катионов: имидазолия, фосфония, сульфония, пиридиния, пирролидиния, аммония (объекты данной работы). Протонные ионные жидкости получают в результате переноса протона от кислоты к основанию [8, 9]. При этом в зависимости от силы кислоты и основания, возможно образование как молекулярного водородно-связанного комплекса $\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{AH}\dots\text{B}$, так и ионной пары $\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{A}^-\dots\text{BH}^+$, в которой, кроме электростатического взаимодействия между катионом и анионом, также возможно образование водородной связи.

Для определения степени переноса протона применяют как спектральные методы (ИК- и ЯМР-спектроскопия) [10–12], так и квантово-химические расчеты [13–15]. Зачастую индикатором степени переноса протона служит различие констант диссоциации основания и кислоты в воде (ΔpK_a). Однако относительно величин ΔpK_a мнения разных авторов расходятся. Авторы [16] заключили, что для полного переноса протона от кислоты к основанию и образования ПИЖ величина ΔpK_a должна быть больше 10. При исследовании кислотно-основного взаимодействия сильного органического основания с кислотами Бренстеда различной силы авторы [17] показали, что высокая ионность и термическая стабильность достигается для ПИЖ с $pK_a \geq 15$. Впоследствии теми же авторами в работе [18] с учетом данных о влиянии структуры основания на физико-химические свойства ПИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имидным анионом было рекомендовано снизить пороговое значение ΔpK_a с 15 до 10. Авторы [19], исследуя взаимодействие искусственной кислоты с первичными и третичными аминами, имеющими близкие значения pK_a , указали на различную степень переноса протона, которая во многом зависит от структуры амина, а не от величины ΔpK_a . Помимо этого, в работе [20] был сле-

Таблица 1. Названия и аббревиатура изучаемых кислот и оснований, значения pK_a в воде, экспериментальные (значения в скобках) и вычисленные в данной работе величины протонного сродства (РА, кДж/моль)

Название соединения	pK_a	РА
Серная кислота, H_2SO_4	-3.0 [30]	1290.34
Метансульфоная кислота, CH_3HSO_3	-1.92 [31]	1330.64
Аминосульфоная кислота, NH_2HSO_3	0.99 [32]	1325.02
Фосфористая кислота, H_3PO_3	1.43 [33]	1367.58
Фосфорная кислота, H_3PO_4	2.148 [33]	1360.70
Уксусная кислота, CH_3COOH	4.756 [34]	1441.11
Угольная кислота, H_2CO_3	6.35 [33]	1398.71
Аммиак, NH_3	9.25 [33]	854.57 (853.6 [35])
Этиламин, C_2H_5NH	10.63 [34]	911.51 (912.0 [35])
Диэтиламин, $(C_2H_5)_2NH$	10.80 [34]	951.93 (952.4 [35])
Триэтиламин, $(C_2H_5)_3N$	10.72 [34]	981.19 (981.8 [35])

лан вывод о том, что значения pK_a для кислот и оснований определены в водных растворах и могут быть не всегда корректны для анализа неводных систем.

Проведенный в работе [21] анализ данных Cambridge Structural Database о кристаллической структуре 6465 комплексов, содержащих ионизированные и неионизированные кислотно-основные пары, совместно с величиной ΔpK_a показал, что при $\Delta pK_a > 4$ преимущественно образуются ионные пары (99.2%), при $\Delta pK_a < -1$ неионизированные кислотно-основные комплексы (99.1%), а при ΔpK_a между -1 и 4 кристаллические структуры содержат как ионные пары, так и неионизированные комплексы. При этом в последнем случае имеется линейное соотношение между вероятностью образования соли и величиной ΔpK_a для указанного диапазона значений.

В данной работе проведено квантово-химическое исследование взаимодействия протонной кислоты с органическим основанием как с позиций расширения представлений о кислотно-основном взаимодействии, так и анализа структурно-энергетических характеристик образующихся соединений. С учетом уже полученных нами ранее данных по структурам и межчастичным взаимодействиям в ионных парах на основе катиона алкиламмония $(R)_nNH_{4-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ и $n = 1-3$) и аниона различных кислот [22-29] и вновь полученных результатов для аммо-

нийных и этиламмонийных соединений мы попытались установить общие закономерности влияния силы кислоты и основания на тип образующегося в результате кислотно-основного взаимодействия комплекса.

Рассмотрена возможность использования параметра ΔPA (разница между протонным сродством аниона кислоты и основания) в качестве альтернативы ΔpK_a при изучении степени переноса протона. Для изучаемых соединений подобных работ ранее не проводилось, и поэтому сделанные нами выводы нельзя сопоставить с аналогичными заключениями других авторов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

С целью восполнения недостающих данных по изучаемым объектам проведено квантово-химическое исследование взаимодействия NH_3 и его этилпроизводных с рядом протонных кислот (табл. 1). Все квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности с применением гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с учетом дисперсионной поправки GD3 и базисного набора 6-31++G(d,p) с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian09 [36]. Данный метод также применен для анализа структур и межчастичных взаимодействий в ионных парах на основе катиона алкиламмония и аниона различных кислот [22-29], привлекаемых здесь для обобщения данных. Показано, что он наиболее оптимален с точки зрения корректности результатов и времени расчета. В частности, рассчитанные на данном уровне величины протонного сродства третичного амина ($(CH_3)_2C_2H_5N$, $(C_2H_5)_3N$, $(i-C_3H_7)_2C_2H_5N$ и $(C_4H_9)_3N$) гораздо лучше согласуются с их экспериментальными значениями по сравнению с другими квантово-химическими методами (B3LYP, PBE, M06) [27]. Изменение базиса (6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p)) в рамках метода B3LYP-GD3 качественно не влияет на результаты расчета, и последовательность изменения геометрических параметров водородных связей и энергетических характеристик в ряду молекулярных комплексов и ионных пар остается неизменной [22, 29].

Для всех оптимизированных геометрий проведен расчет частот нормальных колебаний и термодинамических параметров. Отсутствие мнимых частот указывает на достижение минимума энергии найденных структур.

Протонное сродство (РА) амина и аниона кислоты рассчитано как разность между значениями энтальпии образования катиона и соответствующего нейтрального основания, и молекулы кислоты и соответствующего аниона.

Таблица 2. Матрица образующихся при кислотно-основном взаимодействии молекулярных комплексов (МК)^a и ионных пар (ИП)^b

Основание	CF ₃ HSO ₃ ^c	H ₂ SO ₄	CH ₃ HSO ₃	NH ₂ HSO ₃	H ₃ PO ₃	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃
NH ₃	МК [29]	МК	МК	МК	МК	МК	МК	МК
CH ₃ NH ₂	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	–	–	–	–	–
C ₂ H ₅ NH ₂	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	МК	МК [22]	МК	МК	МК
C ₃ H ₇ NH ₂	ИП [26]	–	–	–	–	–	–	–
C ₄ H ₉ NH ₂	ИП [26]	–	–	–	–	–	–	–
(CH ₃) ₂ NH	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	–	–	–	–	–
(C ₂ H ₅) ₂ NH	ИП [28]	ИП [28]	ИП [28]	ИП	МК [22]	МК	МК	МК
(C ₄ H ₉) ₂ NH	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	–	–	–	–	–
(CH ₃) ₃ N	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	–	–	–	–	–
(C ₂ H ₅) ₃ N	ИП [25]	ИП [25]	ИП [25]	ИП [25]	ИП [25]	ИП [25]	МК [23]	МК
(C ₃ H ₇) ₃ N	ИП [26]	–	–	–	–	–	–	–
(C ₄ H ₉) ₃ N	ИП [26]	–	–	–	–	–	–	–

^aМК найдены при взаимодействии (C₂H₅)₃N с кислотами: пропионовой (pK_a = 4.87 [33]) и бензойной (pK_a = 4.204 [33]) в работе [23].

^bИП получены при взаимодействии (C₂H₅)₃N с рядом кислот: хлороводородной (pK_a = –6.2 [34]) [23], азотной (pK_a = –1.37 [34]) [23], бензолсульфоновой (pK_a = 0.7 [33]) [25] и 3-нитробензолсульфоновой (pK_a = –7.12 [40]) [25]; при взаимодействии C₂H₅NH₂, (C₂H₅)₂NH и (C₂H₅)₃N с 4-толуолсульфоновой кислотой (pK_a = –6.56 [41]) [22]; при взаимодействии третичных аминов (CH₃)₂C₂H₅N, (C₂H₅)₃N, (i-C₃H₇)₂C₂H₅N и (C₄H₉)₃N с трифторуксусной кислотой (pK_a = 0.5 [34]) [27].

^cpK_a = –12 [42].

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}) при образовании молекулярного комплекса (ионной пары) определено как разность свободной энергии комплекса (ионной пары) и суммы свободных энергий оптимизированных молекул кислоты и основания.

Энергия межчастичного взаимодействия (ΔE) рассчитана как разность полной энергии системы и суммы энергий всех составляющих ее частиц (молекул или ионов) с поправкой на суперпозицию базисных наборов (BSSE [37]).

Оценка энергии водородных связей выполнена в соответствии с уравнением Лекомта–Эспинозы [38] по формуле $E_{BC} = 1/2V(r)$, где $V(r)$ – плотность потенциальной энергии в критической точке водородной связи, полученная на основе анализа распределения электронной плотности и ее топологии в комплексах с использованием программного пакета AIMAll (Version 10.05.04) [39].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проведения анализа и обобщения сведений о строении и свойствах соединений, образующихся в результате взаимодействия NH₃ и алкиламинов с различными кислотами, на рисунках и в таблицах, наряду с результатами настоящего исследования (16 новых структур), представлены также полученные нами ранее данные [22–29]. Как видно из табл. 2, NH₃ и алкил-

амины могут образовывать с кислотами два типа соединений: молекулярные водородно-связанные комплексы и ионные пары, получаемые в результате переноса протона от кислоты к амину. Тип образующегося соединения зависит от силы кислоты и основания. Чем сильнее кислота, тем выше ее способность отдавать протон и тем больше склонность к образованию ионной пары. Увеличение числа и размера алкильных групп, положительный индуктивный эффект которых повышает электронную плотность на атоме азота, приводит к усилению основных свойств амина, увеличивая тем самым вероятность его протонирования.

Следует отметить, что образующиеся при кислотно-основном взаимодействии молекулярные комплексы и ионные пары, в том числе изученные в данной работе (табл. 3), термодинамически устойчивы ($\Delta G_{298} < 0$). При этом величины ΔG_{298} при образовании ионных пар более отрицательны, чем при образовании молекулярных комплексов. Из рис. 1а видно, что для всех соединений прослеживается общая зависимость ΔG_{298} от параметра ΔP_A , на которой выделяется четкая граница между комплексами и ионными парами. Исходя из представленных данных, можно ожидать, что взаимодействие NH₃ и алкиламинов с кислотой будет приводить к переносу протона и образованию ионных пар ПИЖ в том случае, если

Таблица 3. Рассчитанные значения энергии Гиббса образования молекулярных комплексов и ионных пар (ΔG_{298} , кДж/моль), энергии кислотно-основного и ион-ионного взаимодействия (ΔE , кДж/моль), суммарные энергии водородных связей (ΣE_{BC} , кДж/моль), величины ΔPA (кДж/моль) и ΔpK_a

Соединение	$-\Delta G_{298}$	$-\Delta E$	$-\Sigma E_{BC}$	ΔPA	ΔpK_a
$NH_3-H_2SO_4$	36.14	93.85	97.62	435.77	12.25
$NH_3-NH_2HSO_3$	28.41	85.27	88.20	470.45	8.26
$NH_3-CH_3HSO_3$	25.04	81.63	86.81	476.07	11.17
$NH_3-H_3PO_4$	22.26	80.37	75.17	506.13	7.102
$NH_3-H_3PO_3$	21.90	73.34	68.70	513.01	7.82
$NH_3-H_2CO_3$	18.85	67.91	66.23	544.14	2.90
NH_3-CH_3COOH	10.93	57.82	58.40	586.54	4.494
$C_2H_5NH_2-NH_2HSO_3$	40.22	114.26	112.41	413.51	9.64
$C_2H_5NH_2-H_3PO_4$	28.65	97.44	98.65	449.19	8.482
$C_2H_5NH_2-H_2CO_3$	27.30	78.19	80.04	487.20	4.28
$C_2H_5NH_2-CH_3COOH$	16.21	66.44	63.59	529.60	5.874
$C_2H_5NH_3/HSO_4$ [24]	50.06	496.47	118.17	378.83	13.63
$(C_2H_5)_2NH-H_3PO_4$	38.01	116.57	120.61	408.77	8.652
$(C_2H_5)_2NH-H_2CO_3$	28.42	89.20	97.74	446.78	4.45
$(C_2H_5)_2NH-CH_3COOH$	16.69	72.80	78.88	489.18	6.044
$(C_2H_5)_2NH_2/NH_2SO_3$	54.35	484.30	93.64	373.09	9.81
$(C_2H_5)_2NH_2/HSO_4$ [28]	65.48	462.51	86.66	338.41	13.8
$(C_2H_5)_3N-H_2CO_3$	25.99	98.53	101.47	417.52	4.37
$(C_2H_5)_3NH/NH_2SO_3$ [25]	58.94	464.47	87.20	343.83	9.73
$(C_2H_5)_3NH/HSO_4$ [25]	71.15	450.45	80.02	309.15	13.72

величина разности протонного сродства аниона кислоты и амина составляет менее 400 кДж/моль.

Так как параметр PA характеризует свойства молекулы в газовой фазе, а pK_a – свойство молекулы в конденсированном состоянии, характер

зависимости между величинами ΔG_{298} и ΔpK_a (рис. 1б) не столь очевиден, но общая тенденция ясна – при увеличении параметра ΔpK_a усиливается тенденция к образованию ионных пар. Можно видеть, что при $\Delta pK_a > 12$ образуются исключи-

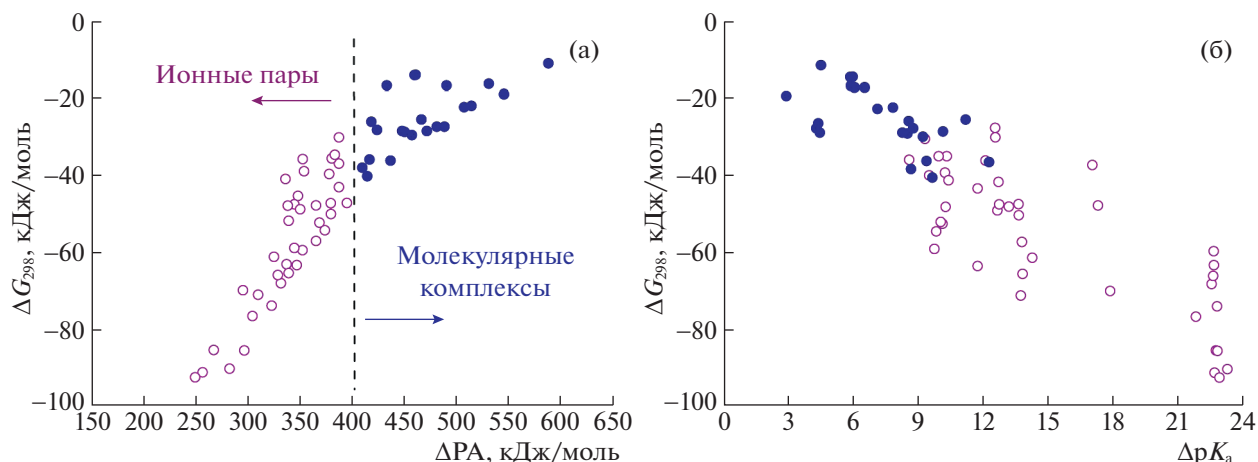
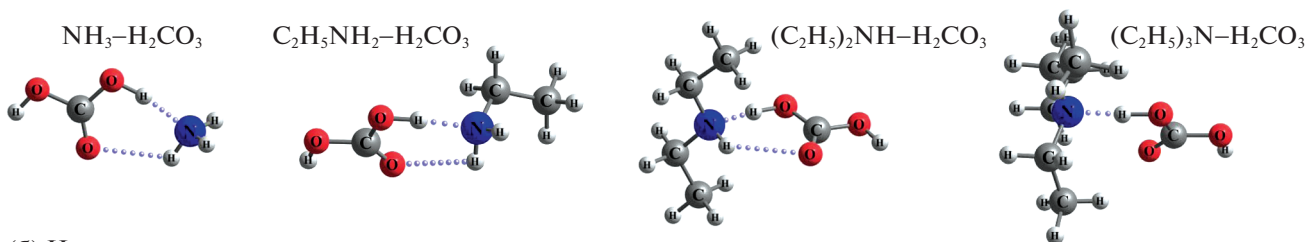


Рис. 1. Зависимости энергии Гиббса образования молекулярных комплексов и ионных пар от параметра ΔPA (а) и ΔpK_a (б).

(а) Молекулярные комплексы



(б) Ионные пары

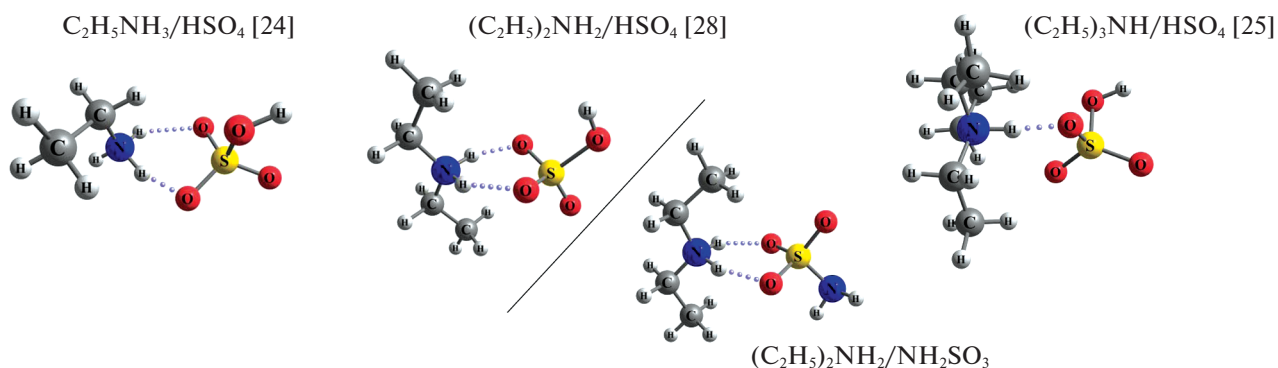


Рис. 2. Структуры образующихся при кислотно-основном взаимодействии молекулярных комплексов (а) и ионных пар (б).

тельно ионные пары, тогда как при $\Delta pK_a < 8$ – молекулярные комплексы. Существует также область значений ΔpK_a между 8 и 12, в которой соединения статистически не различимы, т.е. возможно образование и молекулярных комплексов, и ионных пар.

На основе данных геометрического анализа молекулярных комплексов можно заключить, что для различных кислот комплексы с одним и тем же основанием имеют во многом схожие между собой структуры (рис. 2а) на примере комплексов, образованных NH_3 и его этилпроизводными ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) с H_2CO_3 . Во всех структурах молекулярных комплексов образуется водородная связь за счет атома азота, имеющего свободную (неподеленную) электронную пару, и атома водорода группы OH кислоты. Водородная связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ в комплексах характеризуется довольно коротким расстоянием $\text{H}\cdots\text{N}$ 1.555–1.729 Å (комплексы с NH_3), 1.482–1.673 Å (комплексы с $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$), 1.476–1.640 Å (комплексы с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) и 1.541 Å ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}-\text{H}_2\text{CO}_3$) и линейностью водородно-связанного фрагмента (табл. 4). При образовании молекулярных комплексов во всех случаях наблюдается заметное удлинение ковалентной связи $\text{O}-\text{H}$ в кислоте на 0.116–0.038 Å от ее величины в изолированной молекуле. На примере комплексов с NH_3 , охватывающих весь круг изучаемых кислот, можно

видеть, что длина связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ постепенно увеличивается в ряду кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{NH}_2\text{HSO}_3 < \text{CH}_3\text{HSO}_3 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_3 < \text{H}_2\text{CO}_3 < \text{CH}_3\text{COOH}$. При увеличении степени замещения атомов водорода при азоте в молекуле основания $\text{NH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} < (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ водородная связь в комплексах с H_2CO_3 становится более короткой.

Необходимо отметить, что в отличие от комплекса с третичным амином, в комплексах с NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ и рассматриваемыми кислотами также возможно образование водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (рис. 2а, табл. 4). Расстояния $\text{H}\cdots\text{O}$ в водородно-связанном фрагменте составляют 2.358–2.434 Å (комплексы с NH_3), 2.526–2.644 Å (комплексы с $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) и 2.406–2.442 Å (комплексы с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$), и все они гораздо больше, чем расстояния $\text{H}\cdots\text{N}$ в фрагменте $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, но при этом меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов связывающих атомов $\Sigma v d w(\text{H}\cdots\text{O}) = 2.72$ Å [43], что, в соответствии с рекомендацией IUPAC [44], служит доказательством существования водородной связи между молекулами. Углы $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ сильно искажены от линейной геометрии и находятся в интервале значений 101.7°–126.1°. При образовании комплексов ковалентная связь $\text{N}-\text{H}$ в амине во всех случаях удлиняется незначительно 0.006–0.002 Å.

Таблица 4. Удлинение ковалентной связи X–H протонодонора (Δr_{X-H} , Å), длина связи H...Y в водородно-связанном фрагменте X–H...Y ($r_{H...Y}$, Å), угол связи ($\angle XHY$, град), топологические характеристики критических точек на связях H...Y ($\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, $H(r)$, ат. ед. и отношение $|V(r)|/G(r)$) и энергии водородных связей (E_{BC} , кДж/моль) в рассматриваемых молекулярных комплексах и ионных пар

Соединения	Тип связи	Δr_{X-H}	$r_{H...Y}$	$\angle XHY$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$ V(r) /G(r)$	E_{BC}
NH ₃ –H ₂ SO ₄	O–H...N	0.081	1.555	171.4	0.0779	0.0843	–0.0236	1.4830	–86.88
	N–H...O	0.004	2.431	116.5	0.0112	0.0414	0.0011	0.8829	–10.74
NH ₃ –NH ₂ HSO ₃	O–H...N	0.070	1.590	169.4	0.0712	0.0960	–0.0176	1.4229	–77.67
	N–H...O	0.004	2.434	118.9	0.0110	0.0402	0.0010	0.8872	–10.53
NH ₃ –CH ₃ HSO ₃	O–H...N	0.067	1.600	170.9	0.0691	0.0976	–0.0161	1.3977	–74.32
	N–H...O	0.005	2.358	119.7	0.0126	0.0454	0.0009	0.9122	–12.49
NH ₃ –H ₃ PO ₄	O–H...N	0.060	1.639	166.0	0.0625	0.1026	–0.0114	1.3078	–63.62
	N–H...O	0.006	2.375	125.5	0.0119	0.0415	0.0008	0.9171	–11.55
NH ₃ –H ₃ PO ₃	O–H...N	0.052	1.672	166.3	0.0575	0.1039	–0.0084	1.2440	–56.13
	N–H...O	0.006	2.341	126.1	0.0128	0.0436	0.0007	0.9357	–12.57
NH ₃ –H ₂ CO ₃	O–H...N	0.047	1.678	168.0	0.0565	0.1061	–0.0077	1.2242	–54.93
	N–H...O	0.004	2.412	117.9	0.0119	0.0423	0.0009	0.8979	–11.30
NH ₃ –CH ₃ COOH	O–H...N	0.038	1.729	167.1	0.0498	0.1024	–0.0048	1.1565	–46.06
	N–H...O	0.004	2.367	121.0	0.0129	0.0440	0.0008	0.9212	–12.34
C ₂ H ₅ NH ₂ –NH ₂ HSO ₃	O–H...N	0.115	1.482	172.7	0.0895	0.0255	–0.0311	1.6383	–104.47
	N–H...O	0.003	2.526	114.9	0.0082	0.0315	0.0009	0.8680	–7.94
C ₂ H ₅ NH ₂ –H ₃ PO ₄	O–H...N	0.081	1.569	175.44	0.0783	0.0838	–0.0238	1.5323	–90.14
	N–H...O	0.003	2.567	113.6	0.0089	0.0340	0.0011	0.8575	–8.51
C ₂ H ₅ NH ₂ –H ₂ CO ₃	O–H...N	0.061	1.623	168.5	0.0666	0.1025	–0.0138	1.3498	–69.84
	N–H...O	0.004	2.540	106.9	0.0098	0.0384	0.0010	0.8712	–10.20
C ₂ H ₅ NH ₂ –CH ₃ COOH	O–H...N	0.049	1.673	168.7	0.0588	0.1046	–0.0090	1.2561	–57.96
	N–H...O	0.002	2.644	101.7	0.0067	0.0251	0.0012	0.8115	–5.63
C₂H₅NH₃/HSO₄ [24]	N–H...O	0.065	1.527	160.3	0.0733	0.1596	–0.0134	1.2517	–87.59
	N–H...O	0.008	1.943	128.1	0.0301	0.0864	–0.0007	1.0111	–30.58
(C ₂ H ₅) ₂ NH–H ₃ PO ₄	O–H...N	0.116	1.476	171.3	0.0992	0.0263	–0.0336	–1.6695	–109.32
	N–H...O	0.005	2.409	123.1	0.0117	0.0407	0.0008	0.9151	–11.29
(C ₂ H ₅) ₂ NH–H ₂ CO ₃	O–H...N	0.077	1.575	171.6	0.0769	0.0882	–0.0220	1.4991	86.71
	N–H...O	0.004	2.442	116.8	0.0116	0.0412	0.0009	0.8986	11.03
(C ₂ H ₅) ₂ NH–CH ₃ COOH	O–H...N	0.058	1.640	170.1	0.0651	0.1006	–0.0129	1.3398	–67.02
	N–H...O	0.003	2.406	118.3	0.0124	0.0429	0.0008	0.9141	–11.86
(C₂H₅)₂NH₂/NH₂SO₃	N–H...O	0.037	1.665	152.1	0.0526	0.1409	–0.0034	1.0871	–55.07
	N–H...O	0.019	1.814	140.8	0.0378	0.1064	–0.0014	1.0498	–38.57
(C₂H₅)₂NH₂/HSO₄ [28]	N–H...O	0.029	1.719	149.3	0.0463	0.1277	–0.0021	1.0617	–47.42
	N–H...O	0.020	1.805	145.8	0.0384	0.1076	–0.0014	1.0501	–39.24
(C ₂ H ₅) ₃ N–H ₂ CO ₃	O–H...N	0.090	1.541	175.4	0.0851	0.0718	–0.0297	1.6233	–101.47
(C₂H₅)₃NH/NH₂SO₃ [25]	N–H...O	0.057	1.529	172.4	0.0725	0.1662	–0.0124	1.2304	–87.20
(C₂H₅)₃NH/HSO₄ [25]	N–H...O	0.052	1.552	171.8	0.0685	0.1645	–0.0098	1.1948	–80.02

Характерные структурные особенности ионных пар с катионом $(R)_nNH_{4-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ и $n = 1-3$) и анионом различных кислот подробно рассматривались в наших предыдущих работах [22–29]. На рис. 2б приведены в качестве примера структуры ионной пары $(C_2H_5)_2NH_2/NH_2SO_3$, полученной в данной работе, и ионных пар с различными катионами $(C_2H_5NH_3$ [24], $(C_2H_5)_2NH_2$ [28], $(C_2H_5)_3NH$ [25]) и гидросульфат анионом, привлекаемых для сравнения результатов. Как видно из этого рисунка и данных табл. 4, ионные пары с катионами $C_2H_5NH_3$ и $(C_2H_5)_2NH_2$, в отличие от ионных пар с третичным катионом $(C_2H_5)_3NH$, имеют две водородные связи $N-H...O$, образованные между атомами водорода аминогруппы катиона и различными атомами кислорода аниона. Водородные связи в ионных парах такого строения имеют различную длину (1.527–1.719 Å для одной связи и 1.805–1.943 Å для другой), а валентные углы NHO во всех случаях сильно искажены от линейной геометрии. Подобные конфигурации с двумя водородными связями характерны и для ионных пар с первичными (метил, пропил, бутил) и вторичными (диметил, дибутил) катионами аммония и анионами различных сульфокислот [24, 26, 28]. При этом связи $N-H...O$ в последних более симметричны, что проявляется в более близких значениях длин обеих водородных связей.

Необходимо отметить, что при наличии в соединении нескольких водородных связей достаточно сложно определить вклад каждого из них в образование структуры, а в рамках геометрического подхода это практически невозможно. Для того чтобы перейти на количественный уровень оценки прочности водородной связи в структурах изучаемых соединений был применен топологический анализ электронной плотности в рамках теории Бейдера (QTAIM) [45–47]. Наличие связывающих взаимодействий в рассматриваемых соединениях фиксировалось по наличию критической точки (КТ) с сигнатурой (3, –1) между парой атомов, характеристики которой такие как электронная плотность $\rho(r)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$, плотность полной энергии $H(r)$ и отношение плотности потенциальной энергии к плотности кинетической энергии $|V(r)|/G(r)$ даны в табл. 4. Можно видеть, что топологические свойства КТ связей $N...N$ и $N...O$ в молекулярных комплексах хорошо различимы между собой. Все связи $N...N$ характеризуются параметрами: $\rho(r) \sim 10^{-2}$, $\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) < 0$, $|V(r)|/G(r) > 1$ и, согласно классификации QTAIM [48–50], относятся к взаимодействиям промежуточного типа (частично ионные, частично ковалентные). Связи $N...O$ в комплексах относятся к типу взаимодействия закрытых оболочек ($\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) > 0$, $|V(r)|/G(r) < 1$) и могут быть интер-

претированы как очень слабые водородные связи или взаимодействия ван-дер-ваальсового типа. Согласно величинам энергий водородных связей E_{BC} , рассчитанным с использованием корреляции Лекомта–Эспинозы, связи $O-H...N$ во всех молекулярных комплексах во много раз сильнее, чем связи $N-H...O$. Суммарная (с учетом двух связей) энергия водородных связей в комплексах сопоставима с величинами энергии их кислотно-основного взаимодействия (табл. 3), и, по-видимому, при образовании молекулярных комплексов водородные связи – основное структурообразующее взаимодействие.

В отличие от водородных связей в молекулярных комплексах, все связи $N...O$ в представленных здесь ионных парах носят характер промежуточных взаимодействий (табл. 4). При этом более короткие водородные связи $N...O$ в ионных парах характеризуются более высокими величинами $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, $H(r)$ и E_{BC} . Из табл. 3 следует, что суммарная энергия водородных связей в ионной паре с катионом $C_2H_5NH_3$ заметно больше, чем в ионных парах с катионами $(C_2H_5)_2NH_2$ и $(C_2H_5)_3NH$. Вклад водородных связей при образовании структуры ионных пар с анионом NH_2SO_3 более значителен, чем для ионных пар с анионом HSO_4 . Очевидно, что анионы с более высоким сродством к протону (табл. 1) имеют более сильную тенденцию к образованию водородных связей с катионом. Рассчитанные энергии межионного взаимодействия для ионных пар, в отличие от молекулярных комплексов, во много раз превышают энергии их водородных связей (табл. 3). Причиной этого в том, что взаимодействие катиона и аниона в ионной паре осуществляется не только за счет образования водородной связи как в молекулярном комплексе, но и за счет кулоновского ион-ионного взаимодействия.

Анализ данных по энергетическим характеристикам молекулярных комплексов и ионных пар, приведенным в табл. 2, показал, что величина ΔE коррелирует с параметром ΔPA (рис. 3а). Однако в отличие от зависимости для ΔG_{298} (рис. 1а), полученные зависимости ΔE от параметра ΔPA различны для молекулярных комплексов и ионных пар. Как видно из рис. 3а, достаточно четко прослеживается тенденция к усилению взаимодействия между ионами в ионных парах и ослаблению взаимодействия между молекулами в комплексах с ростом параметра ΔPA . Подобной связи между величинами ΔE и ΔrK_a не наблюдается (рис. 3б).

Таким образом, обобщены и проанализированы результаты квантово-химических исследований кислотно-основного взаимодействия NH_3 и алкиламинов $(R)_nNH_{3-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ и $n = 1-3$) с рядом протонных кислот раз-

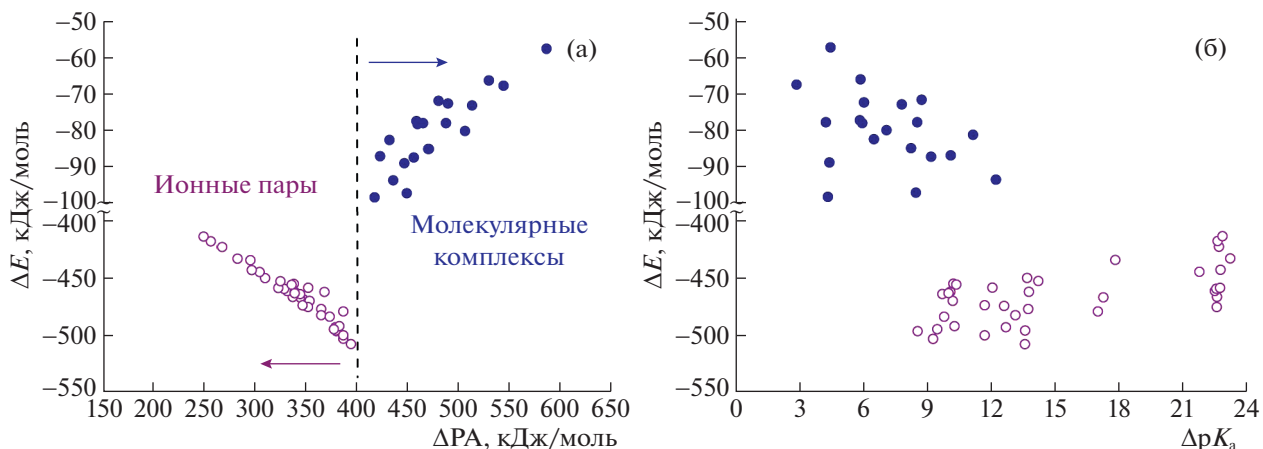


Рис. 3. Зависимости энергии катион-анионного взаимодействия в ионных парах и кислотно-основного взаимодействия в молекулярных комплексах от величины ΔR_A (а) и ΔpK_a (б).

личной силы. Показано, что для оценки степени переноса протона от кислоты к основанию в качестве альтернативы ΔpK_a можно использовать величины разности протонного сродства аниона кислоты и основания. Установлено, что взаимодействие кислоты с NH_3 и алкиламином сводится к переносу протона и образованию ионных пар в том случае, если $\Delta R_A < 400$ кДж/моль или $\Delta pK_a > 12$. Увеличение параметра ΔR_A приводит к усилению ион-ионного взаимодействия в ионных парах и ослаблению кислотно-основного взаимодействия в молекулярных комплексах. Полученные результаты обеспечивают альтернативу экспериментальным поискам подходящих кислот и оснований с целью получения новых протонных ионных жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weingärtner H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.200604951>
2. Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 1257. <https://doi.org/10.1039/C4CS00278D>
3. Fumino K., Ludwig R. // *J. Mol. Liq.* 2014. V. 192. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.07.009>
4. Dong K., Zhang S., Wang J. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 6744. <https://doi.org/10.1039/C5CC10120D>
5. Plechkova N.V., Seddon K.R. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 123. <https://doi.org/10.1039/B006677J>
6. Liu H., Yu H. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. P. 674. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.007>
7. Stoimenovski J., Dean P.M., Izgorodina E.I., MacFarlane D.R. // *Faraday Disc.* 2012. V. 154. P. 335. <https://doi.org/10.1039/C1FD00071C>
8. Greaves T.L., Drummond C.J. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 206. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
9. Nuthakki B., Greaves T.L., Krodskiewska I. et al. // *Aust. J. Chem.* 2007. V. 60. P. 21. <https://doi.org/10.1071/CH06363>
10. Shen M., Zhang Y., Chen K. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. P. 1372. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11624>
11. Davidowski S.K., Thompson F., Wei Huang et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 120. P. 4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01203>
12. Burrell G.L., Burgar I.M., Separovic F., Dunlop N.F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 1571. <https://doi.org/10.1039/b921432a>
13. Chipanina N.N., Aksamentova T.N., Adamovich S.N. et al. // *Comp. Theor. Chem.* 2012. V. 985. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.01.033>
14. Thummuru D.N.R., Mallik B.S. // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. P. 8097. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05995>
15. Ludwig R. // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 15419. <https://doi.org/10.1021/jp907204x>
16. Yoshizawa M., Xu W., Angell C.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 15411. <https://doi.org/10.1021/ja035783d>
17. Miran M.S., Kinoshita H., Yasuda T. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 5178. <https://doi.org/10.1039/c2cp00007e>
18. Miran M.S., Hoque M., Yasuda T. et al. // *Ibid.* 2019. V. 21. P. 418. <https://doi.org/10.1039/c8cp06973e>
19. Stoimenovski J., Izgorodina E.I., MacFarlane D.R. // *Ibid.* 2010. V. 12. P. 10341. <https://doi.org/10.1039/c0cp00239a>
20. Martinez M., Molmeret Y., Cointeaux L. et al. // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P. 5829. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.036>

21. Cruz-Cabeza A.J. // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 6362. <https://doi.org/10.1039/c2ce26055g>
22. Fedorova I.V., Krestyaninov M.A., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 7675. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05393>
23. Shmukler L.E., Fedorova I.V., Gruzdev M.S., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 10794. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08032>
24. Fedorova I.V., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. P. 3170. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c01282>
25. Fedorova I.V., Safonova, L.P. // Ibid. 2019. V. 123. P. 293. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b10906>
26. Shmukler L.E., Fedorova I.V., Fadeeva Yu.A., Safonova L.P. // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. P. 114350. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114350>
27. Fedorova I.V., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 5878. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b04003>
28. Шмуклер Л.Э., Федорова И.В., Груздев М.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. С. 2009. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2660-7>
29. Fedorova I.V., Krestyaninov M.A., Safonova L.P. // J. Mol. Liq. 2021. V. 328. P. 115449. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115449>
30. Guthrie J.P. // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2342. <https://doi.org/10.1139/v78-385>
31. Covington A.K., Thompson R. // J. Sol. Chem. 1974. V. 3. P. 603. <https://doi.org/10.1007/BF00650404>
32. King E.J., King G.W. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1212. <https://doi.org/10.1021/ja01125a022>
33. Haynes W.M. Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. CRC Press, 2014. 2666 p.
34. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition. McGraw-Hill Inc., New York, 1998. 1424 p.
35. Hunter E.P.L., Lias S.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 27. P. 413. <https://doi.org/10.1063/1.556018>
36. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
37. Boys S., Bernardi F. // Mol. Phys. 2002. V. 19. P. 553. <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>
38. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // J. Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
39. Keith T.A. AIMAll, version 10.05.04 (aim.tkgristmill.com), 2010.
40. French D.C., Crumrine D.S. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 5494. <https://doi.org/10.1021/jo00307a021>
41. Cerfontain H., Koeberg-Telder A., Kruk C. // Tetrahedron Lett. 1975. V. 16. P. 3639. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)91345-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)91345-5)
42. Raamat E., Kaupmees K., Ovsjannikov G. // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26. P. 162. <https://doi.org/10.1002/poc.2946>
43. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>
44. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A. et al. // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 1637. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02>
45. Bader R.F.W. // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 9. <https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
46. Bader P.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
47. Bader R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford University Press, 1990. 458 p.
48. Bader R.F.W., Essen H.J. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 1943. <https://doi.org/10.1063/1.446956>
49. Cremer D., Kraka E. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984. V. 23. P. 627. <https://doi.org/10.1002/anie.198406271>
50. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 5529. <https://doi.org/10.1063/1.1501133>