

УДК 541.515

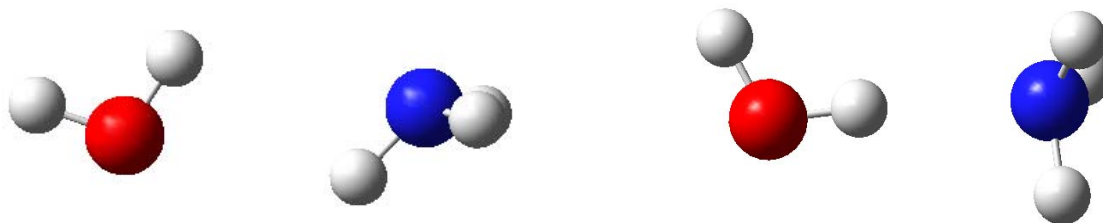
**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В АССОЦИАТАХ ВОДЫ,  
АММИАКА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ**Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж.*Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова, Республика Казахстан,  
г.Караганда, 100028, ул. Университетская, 28**e-mail: irinamorozo@mail.ru*

Известно, что ряд кислород- и азот- содержащих соединений в реальных условиях образуют димеры с различным механизмом межмолекулярного взаимодействия. К ним относятся карбоновые кислоты, вода, аммиак и другие вещества с водородной связью. В результате между взаимодействующими частицами образуются комплексы за счет водородной связи, геометрические параметры и энергетические характеристики которых определяют механизм протолитических процессов в рассматриваемых системах. Целью настоящего исследования ставилось квантово-химическое исследование реакции переноса протона в ассоциатах воды, аммиака и муравьиной кислоты.

Реакция переноса протона играет исключительно важную роль в разнообразных физических, химических и биологических процессах. Аномально высокая скорость переноса протона по сравнению с другими катионами привела к многочисленным спорам относительно существования различных механизмов переноса протона, однако однозначной точки зрения на данный вопрос учеными до сих пор не выработано. Квантово-химическое моделирование протолитических процессов в небольших по размеру, простых по строению кислотно-основных системах циклических димеров воды, аммиака и муравьиной кислоты позволит проследить за изменением геометрических, энергетических и зарядовых характеристик реагентов в ходе реакции, и получить новые сведения о механизме переноса протона, что определяет актуальность и практическую значимость работы.

Известно, что из трех объектов исследования в водных растворах аммиак является наиболее сильным основанием, а муравьиная кислота легче остальных отдает протон и проявляет наиболее сильные кислотные свойства. Это определяет распределение кислотно-основных ролей при межмолекулярном взаимодействии воды, аммиака и муравьиной кислоты.

Предварительно был выполнен поиск метода квантово-химического расчета, дающий корректную геометрию в случае моделирования ассоциатов циклического типа. С помощью программного комплекса Gaussian-2009 были выполнены расчеты циклических ассоциатов воды с аммиаком с полной оптимизацией всех геометрических параметров полуэмпирическими методами AM1, PM3, PM6, неэмпирическими методами *ab initio* и DFT в базисах 6-31G, 6-31G++, 6-311G, 6-311++, CC-PVDZ, CC-PVTZ, DGDZVP, DGDZVP2, DGTZVP, GEN, GENECР, LANL2DZ, LANL2MB, SDD. Было установлено, что комплексы за счет водородной связи циклического типа системы вода – аммиак при полной оптимизации всех геометрических параметров позволяет зафиксировать лишь полуэмпирический метод квантовохимических расчетов AM1. Все остальные протестированные полуэмпирические и неэмпирические методы для исследуемой системы при оптимизации исходной геометрии комплекса циклического типа на выходе давали комплекс линейного типа (рис. 1). Расширение базисного набора для неэмпирических методов не дало положительного результата – циклический комплекс по прежнему не фиксировался.



а) исходная геометрия;

б) конечная геометрия (после оптимизации)

Рис. 1. Геометрия циклического комплекса воды с аммиаком. Метод расчета – UHF 6-31G

Поэтому все остальные расчеты циклических комплексов за счет водородной связи воды, аммиака и муравьиной кислоты выполнялись полуэмпирическим методом AM1.

Полуэмпирическим методом AM1 программного комплекса Gaussian-2009 было выполнено моделирование циклических димеров  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3-\text{NH}_3$ ,

НСООН-НСООН, H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O-НСООН. Полученные в результате оптимизации всех геометрических параметров наиболее устойчивые структуры комплексов представлены на рисунке 2.

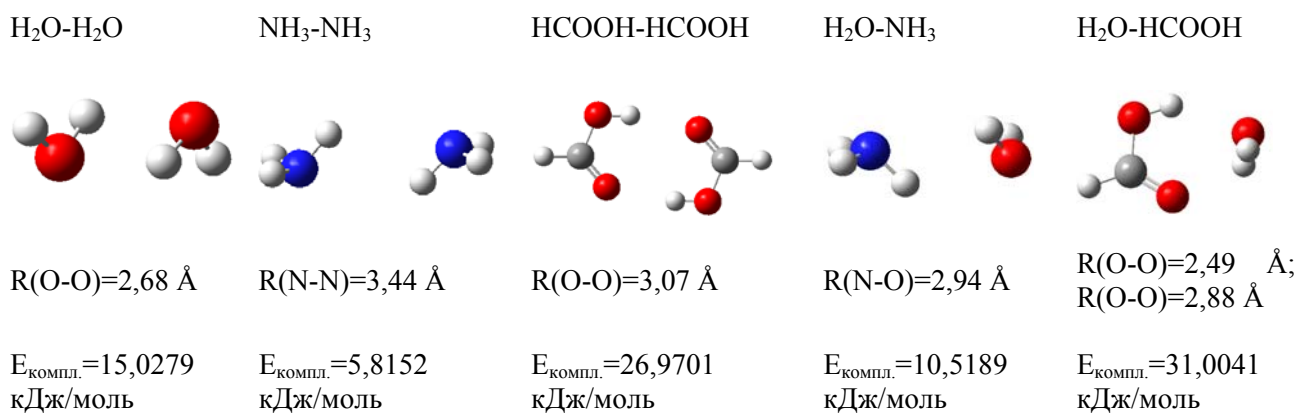


Рис. 2. Геометрические структуры и энергия комплексообразования исследуемых ассоциатов

Как видно из представленных на рисунке 2 данных, атомы, участвующие в образовании водородной связи рассматриваемых комплексов, лежат в одной плоскости, за исключением атомов водорода воды. Оба атома водорода воды образуют по одной водородной связи в исследуемых ассоциатах в гетероатомном реакционного партнера, вследствие чего отмечается их специфическая ориентация. Анализ расстояния между гетероатомами в представленных на рисунке 2 димерах позволяет предположить, что длина водородного мостика в комплексах с участием воды сокращается до 2,94-2,49Å вследствие специфической ориентации воды.

На рисунке 2 представлена также энергия комплексообразования исследуемых ассоциатов, оцененная квантово-химически как разница между полной энергией комплекса и суммой полных энергий свободных частиц, составляющих комплекс:

$$A + B = AB_{\text{компл.}} \tag{1}$$

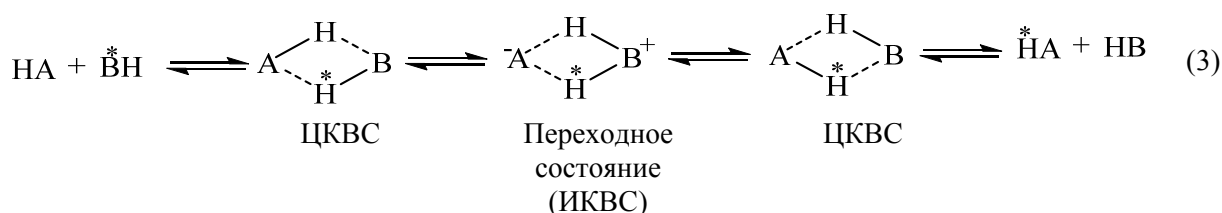
$$E_{\text{компл.}} = E_{\text{полн.}}(AB_{\text{компл.}}) - (E_{\text{полн.}}(A) + E_{\text{полн.}}(B)) \tag{2}$$

Как видно из представленных на рисунке 2 данных, энергия комплексообразования в исследуемых ассоциатах меняется от 5 до 31 кДж/моль, что сопоставимо с экспериментальными данными по энергии водородной связи. Интересно отметить, что энергия комплексообразования

минимальна для циклического димера аммиака, проявляющего наиболее сильные основные свойства среди объектов исследования; в то же время циклические ассоциаты муравьиной кислоты характеризуются относительно большей энергией комплексообразования. Это позволяет предположить, что чем сильнее кислотные свойства реакционного партнера, тем больше энергия водородной связи в ассоциатах.

Таким образом, для всех исследуемых систем квантово-химически были получены стабильные комплексы за счет водородной связи циклического типа (ЦКВС), которые представляют собой геометрическую структуру, благоприятную для протекания реакции протонного обмена.

В общем виде реакцию протонного обмена между кислотно-основными партнерами можно представить следующей схемой:



Как видно из схемы (3), для реакции протонного обмена исходным и конечным состоянием системы является циклический комплекс за счет водородной связи (ЦКВС), а переходным состоянием системы является ионный комплекс за счет водородной связи (ИКВС).

При этом, согласно теории активированного комплекса, энергия активации рассматриваемой реакции может быть найдена как разница в полных энергиях переходного и исходного состояний системы:

$$E_{\text{акт.}} = E_{\text{полн.}}(\text{переходного состояния}) - E_{\text{полн.}}(\text{исходного состояния}), \quad (4)$$

Представлялось интересным выполнить квантово-химическое моделирование реакции протонного обмена в ассоциатах  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3-\text{NH}_3$ ,  $\text{НСООН}-\text{НСООН}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{НСООН}$  полуэмпирическим методом AM1 программного комплекса Gaussian-2009. Поиск переходного состояния был вы-

полнен с помощью метода QST2, для расчетов спусков по координате реакции из переходного состояния в сторону реагентов и продуктов реакции применена процедура IRC. На рисунке 3 представлены геометрические структуры исходного (рис.2, б) и переходного (рис.2. б) состояний исследуемой реакции протонного обмена, а также оцененная по формуле (4) энергия активации.

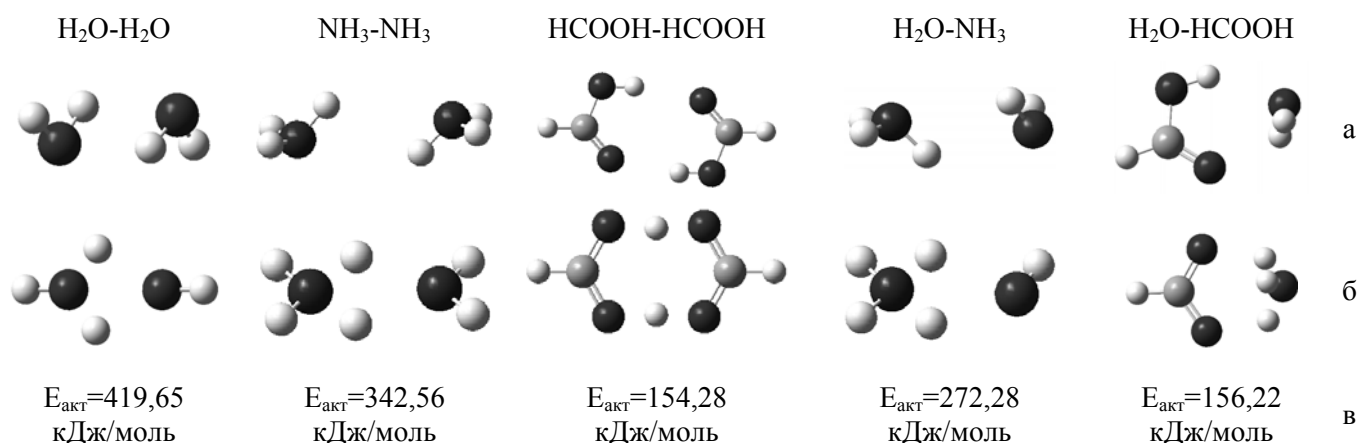


Рис. 3. Геометрическая структура исходного (а) и переходного (б) состояний системы, энергия активации (в) реакции протонного обмена в ассоциатах воды, аммиака и муравьиной кислоты

Как видно из представленных на рисунке 3 данных, структура переходного состояния симметрична только в случае димера муравьиной кислоты. Во всех остальных случаях наблюдается разделение кислотно-основных ролей между реакционными партнерами, и первичным актом протонного обмена происходит перенос протона от кислоты к основанию, в результате образуется катион сопряженной кислоты  $\text{BH}_2^+$  и анион сопряженного основания  $\text{A}^-$  (схема 3).

Анализ изменения геометрии комплекса в ходе реакции протонного обмена для исследуемых систем показал, что в случае димера муравьиной кислоты наблюдается синхронный механизм перехода двух протонов. В остальных случаях фиксируется последовательный механизм, когда первичным актом происходит перенос протона от кислоты к основанию, в результате образуется ионный комплекс между катионом сопряженной кислоты  $\text{BH}_2^+$  и анионом сопряженного основания  $\text{A}^-$ , который распадается с образованием исходных веществ.

Для исследуемых систем была оценена энергия активации реакции обмена протонами внутри ЦКВС (рис.1, в). Показано, что энергия активации макси-

мальна для димеров воды и аммиака (419,65 и 342,56 кДж/моль соответственно), и минимальна для димера муравьиной кислоты (154,28 кДж/моль). Отмечено, что в рассматриваемых ассоциатах воды, аммиака и муравьиной кислоты чем больше энергия комплексообразования, тем меньше энергия активации реакции протонного обмена.

Таким образом, в результате проведенного исследования полуэмпирическим методом AM1 программного комплекса Gaussian-2009 установлено строение термодинамически стабильных циклических комплексов воды, аммиака и муравьиной кислоты. Отмечена специфическая ориентация молекул воды в образующихся ассоциатах. Оценена энергия комплексообразования. Показано, что энергия комплексообразования в исследуемых ассоциатах меняется от 5 до 31 кДж/моль, что сопоставимо с экспериментальными данными по энергии водородной связи. Сделано предположение, что энергия комплексообразования зависит от кислотных свойств реакционных партнеров, чем сильнее кислота, тем больше энергия водородной связи в ассоциатах. Выполнено квантово-химическое моделирование реакции протонного обмена в циклических ассоциатах воды, аммиака и муравьиной кислоты. Показан синхронный механизм переноса протонов в циклическом димере муравьиной кислоты и последовательный механизм во всех остальных случаях. Оценена энергия активации реакции обмена протонами, которая варьируется от 154,28 кДж/моль в случае димера муравьиной кислоты до 419,65 кДж/моль в случае димера воды. Отмечено, что в рассматриваемых ассоциатах воды, аммиака и муравьиной кислоты чем больше энергия комплексообразования, тем меньше энергия активации реакции протонного обмена.