

СТРОЕНИЕ ДИСОЛЬВАТОВ ПРОТОНА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ HCl–H₂O–HCOOCH₃

Е. Г. Тараканова, Г. В. Юхневич

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН*

Одной из актуальных задач химии растворов является изучение роли комплексов с сильными водородными связями как ионизирующих или ингибирующих частиц и влияния данных комплексов на лимитирующие стадии химических процессов, происходящих в растворах кислот. Решение этой задачи – одно из условий перехода от используемого на практике эмпирического подбора параметров проведения таких процессов к целенаправленному управлению ими.

Цель начатых в настоящей работе исследований – получение сведений о строении и устойчивости дисольватов протона, способных выступать в качестве ионизирующих агентов в реакциях гидролиза сложных эфиров. На первом этапе методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) были изучены 4 гомо- и 6 гетеросопряженных катионов с сильными водородными связями, которые могут образовываться при добавлении в водный раствор HCl метилформиата.

Получены их оптимальные структуры, данные о длине водородных мостиков и положении в них протона. Установлен ряд зависимостей, например, между геометрическими параметрами фрагментов ОНО (межатомными расстояниями, смещением протона из центра, прочностью водородных связей) и разностью сродства к протону образующих катион молекул. Показано, что прочность гомосопряженных (содержащих симметричные Н-мостики и, следовательно, обладающих наибольшей ионизирующей способностью) комплексов убывает в ряду H₂O…H⁺…H₂O, HCOOCH₃…H⁺…HCOOCH₃, CH₃OH…H⁺…CH₃OH, HCOOH…H⁺…HCOOH, а прочность гетеросопряженных комплексов (симбатная асимметрии мостика) – в ряду HCOOCH₃…H⁺…H₂O, CH₃OH…H⁺…H₂O, HCOOCH₃…H⁺…CH₃OH, HCOOH…H⁺…H₂O, HCOOCH₃…H⁺…HCOOH, CH₃OH…H⁺…HCOOH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00235).