

И.А. Пустолайкина, доц., канд. хим. наук;
А.Ф. Курманова, доц., канд. хим. наук;
К.Ж. Кутжанова, доц., канд. хим. наук;
В.Ю. Эрзямкина, студ. (КарГУ, г. Караганда)

КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДИМЕРИЗАЦИИ НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Такие химические соединения, как кислоты, спирты, амины, фенолы и др. способны образовывать гомо- и гетерокомплексы с водородными связями, которые способны выступать в качестве реагентов. Существует ряд данных, которые указывают на то, что комплексы с водородными связями являются более активными в химических реакциях, чем мономеры. Причины этого явления, как правило, остаются неизвестными. Существует предположение, что комплексы с водородными связями обладают повышенными донорно-акцепторными и кислотно-основными свойствами по сравнению с мономерами. Это обстоятельство является причиной повышенной реакционной способности комплексов с водородными связями.

Применение экспериментальных физико-химических методов для изучения водородносвязанных кластеров в жидких смесях не позволяет получить детальную информацию об их структуре и стабильности. В то же время, на сегодняшний день существует целый ряд вычислительных методов для определения топологии водородных связей, от *ab initio*, в которых перенос протона рассчитывается из первых принципов, до методов классического компьютерного моделирования, в которых используется параметризация межчастичных взаимодействий. Несмотря на это, число работ, направленных на теоретическое исследование водородносвязанных димерных комплексов протолитов не велико. Целью настоящего исследования ставилось изучение влияния димеризации на способность серной кислоты отщеплять протон методами квантовой химии.

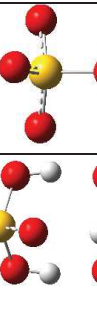
Для характеристики силы кислот и оснований удобно воспользоваться протолитической теорией Бренстеда-Лоури, согласно которой кислота – это частица, способная отдавать протон. Если имеется кислота НА: $НА \rightarrow A^- + H^+$, то полнота ее диссоциации на протон H^+ и отрицательно заряженный кислотный остаток A^- характеризует ее кислые свойства. В то же время способность кислоты отщеплять протон квантовохимически может быть оценена с помощью энергии депротонирования, вычисленной как разность величин полной энергии кисло-

ты HA и аниона A^- , образующегося при ее депротонировании (так как квантовохимически полная энергия протона равна нулю):

$$\Delta E_{\text{депрот.}} = E_{\text{полн.}}(\text{HA}) - E_{\text{полн.}}(\text{A}^-), \quad (1)$$

Расчеты были выполнены с помощью программы Gaussian-2009 ab initio методом UHF в базе 6-31G с полной оптимизацией всех геометрических параметров. В таблице 1 приведены геометрические структуры молекулы серной кислоты и трех изомеров ее димера, а также их энергетические характеристики.

Таблица 1 – Геометрическая структура расчетных моделей и их энергетические характеристики. Метод расчета - UHF 6-31G

Объект	Геометрическая структура		$-E_{\text{полн.}}$, A.U.		$\Delta E_{\text{депрот.}}$, A.U.
	кислоты HA	аниона кислоты A^-	HA	A^-	
Мономер			697,6668	697,1766	0,4901
Димер 1			1395,3772	1394,9297	0,4475
Димер 2			1395,3688	1394,9179	0,4509
Димер 3			1395,3561	1394,9156	0,4405

Анализ представленных в таблице 1 полных энергий мономера и димеров серной кислоты показывает, что образование самоассоциатов является энергетически выгодным процессом. Энергия комплексообразования, оцененная как разница в полных энергиях двух одиночных молекул и димера, составила величину 114,52; 92,56; 59,14 кДж/моль для димеров 1, 2, 3 соответственно. Величина энергии депротонирования для всех трех димеров серной кислоты меньше, чем для мономера, следовательно, димеры легче могут отщеплять протон и являются более сильными кислотами.