

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Булавин В.И., Крамаренко А.В.,

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт», г. Харьков

В протолитических растворителях (ПР) (вода, н-спирты) протон образует сольваты MH^+ и M_2H^+ (M - молекула растворителя), определяющие его аномально высокую электропроводность (ЭП), которую можно разделить на гидродинамическую (ГД) и эстафетную составляющие.

Перенос протона (ПП) по ГД механизму обусловлен сближением иона MH^+ с молекулой M и образованием катиона Цунделя (КЦ) M_2H^+ . В воде ПП осуществляется при условии, что расстояние $O - O$ в КЦ меньше 250 пм, а угол $O - H - O$ близок к 180° . Таким образом, изучение геометрии общих для воды и н-спиртов группировок $O - H \dots O$ – (непротонированные димеры) и $O - H^+ \dots O$ – (катион Цунделя) необходимо для понимания механизма переноса протона по эстафетному механизму.

Нами проведено квантово-химическое моделирование с целью определения оптимизированной геометрии протонированных и непротонированных димеров воды и н-спиртов от метанола до н-пентанола. Моделирование проводили в рамках теории функционала плотности на уровне $B3LYP/6-31+G(d,p)$ как для газовой, так и для конденсированной фаз. Рассчитанные нами межатомные расстояния и углы связи $O - H - O$ в фрагментах $-O-H\dots O-$ и $-O - H^+\dots O-$ для димеров воды и н-спиртов хорошо согласуются с известными литературными данными для воды, метанола и этанола.

Анализ наших результатов показывает следующее. Длина связи $O-H$ одинакова в непротонированных димерах воды и н-спиртов (98 пм), что соответствует длине ковалентной связи. Длина же H -связи для этих структур составляет 189 - 191 пм, а расстояние $O-O$ равно 286–289 пм. В протонированных димерах (КЦ) расстояние между атомами кислорода уменьшается до 241 - 243 пм. Водородные связи $O\dots H^+$ в КЦ для воды, метанола и этанола практически симметричны, их длина изменяется от 121 до 122 пм. В н-спиртах с более высокой молярной массой симметричность H -связей нарушается, что указывает на влияние тепловых флуктуаций в растворителе, вызывающих колебательную неустойчивость этих структур.