

УДК 532.74:541.452:541.571.9:541.65

**ГИДРАТАЦИЯ МОЛЕКУЛ CBr_3COOH И АНИОНОВ $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ****Е.Г. Тараканова, Г.В. Юхневич***Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

E-mail: egtar@igic.ras.ru

Статья поступила 11 декабря 2014 г.

Методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) рассчитаны оптимальные структуры и частоты колебаний Н-связанных комплексов, образованных 1—2 молекулами CBr_3COOH или анионом $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ с молекулами воды. Сопоставление полученных результатов с известными спектрами КР растворов $\text{CBr}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (с мольными соотношениями компонентов $\leq 1:16$) показало, что в них присутствуют устойчивые гидраты молекулы $\text{CBr}_3\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ трибромуксусной кислоты. Первый из них имеет форму цикла, а второй — кубической глобулы. Частоты колебательных полос молекулы CBr_3COOH и аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ в спектрах обоих растворов практически полностью определяются взаимным расположением частиц в данных гидратах.

DOI: 10.15372/JSC20150612

Ключевые слова: трибромуксусная кислота, трибромацетат натрия, водные растворы, колебательный спектр, расчет методом ТФП, строение гидратов молекул CBr_3COOH , строение гидратов анионов $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$.

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие высокой способности карбоновых кислот к само- и гетероассоциации их широко используют при изучении водородной связи, переноса протона, а также молекулярной самоорганизации в газовой фазе, матрицах, кристаллах и растворах [1—15]. Одной из актуальных задач является исследование стабильных гидратированных форм молекул и анионов карбоновых кислот. Сведения об их строении и условиях образования представляют интерес для таких областей науки, как химия (гомогенный кислотный катализ), биохимия (ферментативный катализ) и физика атмосферы (образование аэрозолей, "кислотные дожди").

Структуру гидратов карбоновых кислот, как и других Н-связанных гетероассоциатов (ГА) молекул, традиционно изучают в газовой и твердой фазах. Для ее определения вращательные или колебательные спектры исследуемых объектов сопоставляют с результатами квантово-химических расчетов (см., например, [1—6]). Показано, что в газовой фазе [1—3] и в Ag матрицах [4, 5] наблюдаются только самые стабильные, по данным расчетов, гидраты молекул карбоновых кислот. Если число молекул воды в них не превышает трех, то они имеют циклическое строение: $\text{НСООН}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{НСООН}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ [1, 4], $(\text{НСООН})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ [2], $\text{CF}_3\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CF}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CF}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ [3, 5]. Обнаруженный методом матричной изоляции тетрагидрат $\text{CF}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$, по-видимому, является бициклическим и имеет форму раскрытой книги [5, 6].

Работы, посвященные гидратации карбоновых кислот в жидкой фазе, немногочисленны [7—12]. Методом диэлектрической релаксации показано, что в водных растворах NaHCO_3 , NaCH_3CO_2 и NaCF_3CO_2 при бесконечном разбавлении ионы HCO_2^- , CH_3CO_2^- и CF_3CO_2^- слабо связаны с ~20 молекулами воды [7, 8]. Анионы уксусной и трифторуксусной кислот во всем возможном диапазоне концентраций прочно гидратированы 1—2 (преимущественно двумя) молекулами, а при предельном насыщении раствора слабо взаимодействуют с 3—4 молекулами H_2O . При изучении гидратации уксусной [9] и трибромуксусной [10] кислот методами колебательной спектроскопии спектры водных растворов кислоты и ее натриевой соли были сопоставлены с рассчитанными (B3LYP/6-311++G(3df,2pd)) в приближении поляризуемой полости (приближении РСМ (Polarizable Continuum Model)) спектрами молекул CH_3COOH , CBr_3COOH и анионов CH_3CO_2^- , $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$. Такой подход к изучению сольватации частиц в жидкой фазе является общепринятым. Он облегчает отнесение колебательных полос в спектре раствора, но, как правило, не позволяет судить о молекулярном строении сольватов рассматриваемых частиц.

При исследовании гидратации трифторуксусной кислоты методом КР [11] был установлен равновесный состав системы $\text{CF}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ (100—10 % кислоты) и показано, что в зависимости от соотношения компонентов в ней присутствуют недиссоциированная кислота, ее гидраты и гидратированные анионы CF_3CO_2^- . В итоге был сделан вывод, что гидрат молекулы CF_3COOH характеризуется стехиометрическим соотношением 1:1 и представляет собой комплекс $\text{CF}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CF}_3\text{CO}_2^- \cdot \text{H}_3\text{O}^{+*}$, а гидрат аниона — комплекс $\text{CF}_3\text{CO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. В работе [12] методом (B3LYP/6-31++G(d,p)) были рассчитаны структуры ГА разной топологии, образованных 1—2 молекулами CF_3COOH (или ионом CF_3CO_2^-) с молекулами воды**. Сопоставление колебательных спектров, наиболее устойчивых из этих ГА со спектрами растворов $\text{CF}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ [11], позволило предположить, что в них присутствуют циклические тетрамеры $(\text{CF}_3\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ и циклические дигидраты аниона $\text{CF}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

Задача настоящего исследования заключалась в определении состава и строения гидратов молекул CBr_3COOH и гидратов анионов $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$, образующихся в водных растворах. Для ее решения экспериментальные частоты колебаний гидратированных молекулы и аниона трибромуксусной кислоты сопоставили с рассчитанными частотами наиболее устойчивых (в ряду конформеров) Н-связанных ГА разного состава, включающих 1—2 молекулы CBr_3COOH (или ион $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$) и несколько молекул воды. Экспериментальные значения частот были взяты из спектров КР [10] разбавленных ($\leq 1:16$) растворов $\text{CBr}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ (с добавлением HCl — для сдерживания диссоциации молекул CBr_3COOH) и $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет оптимальных структур и колебательных спектров семи нейтральных $(\text{CBr}_3\text{COOH})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($m = 1, 2$; $n = 1—4$) и десяти отрицательно заряженных $\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1—7$) ГА разной топологии проводили методом теории функционала плотности (B3LYP/6-

* Авторам работы [11] не было известно о существовании иона H_5O_2^+ , присутствие которого в системе $\text{CF}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ было доказано позже [15], поэтому они считали, что протоны находятся в растворе в виде ионов H_3O^+ .

** В этой же работе показано, что метод теории функционала плотности (B3LYP) позволяет достаточно корректно предсказывать частоты колебаний прочных замкнутых Н-связанных комплексов, находящихся в жидкой или кристаллической фазе. Так, расчеты циклических димеров $(\text{CBr}_3\text{COOH})_2$, выполненные с набором базисных функций 6-311++(3df,2pd) [13], воспроизводят ИК [14] и КР [13] спектры 100 %-ой трибромуксусной кислоты (кристалл, элементарная решетка которого состоит из таких димеров) со средней погрешностью 2,47 и 3,32 % соответственно, а расчеты с существенно меньшим базисом (6-31++G(d,p)) — с погрешностью 2,84 и 3,57 %. Спектры муравьиной, уксусной и трифторуксусной кислот аналогичный расчет предсказывает с точностью 1,18—3,85 %.

Энергия образования (ΔE , ккал/моль) гидратов молекулы CBr_3COOH и иона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$,
 средняя прочность Н-связей циклических комплексов ($\Delta E/n$, ккал/моль)
 и параметры коротких водородных мостиков (r_{OH} и $r_{\text{H}\cdots\text{O}}$, Å; $\gamma_{\text{HO}\cdots\text{H}}$, град.)

Система	Строение	ΔE	$\Delta E/n$	r_{OH}	$r_{\text{H}\cdots\text{O}}$	$\gamma_{\text{HO}\cdots\text{H}}$
CBr_3COOH		—	—	0,972	—	—
CBr_3COO^-		—	—	—	—	—
H_2O		—	—	0,865	—	—
$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}^a$	Цикл	12,5	6,3	0,998	1,708	159
$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	Цикл	25,6	8,5	1,020	1,574	178
$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}^a$	Цикл	36,0	9,0	1,025	1,539	172
$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2 цикла	32,9	—	1,011	1,614	177
$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^a$	2 цикла	47,8	—	1,048	1,469	178
$2\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	Цикл (C_1)	41,2	10,3	1,023	1,539	176
$2\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Цикл (C_2)	39,6	9,9	1,036	1,498	179
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}^a$	Цикл	18,9	9,5	0,975	2,064	143
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	Цикл	33,6	11,2	0,993	1,731	174
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2 цикла	44,2	—	0,988	1,788	169
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{цис}^a}$	Глобула	47,7	—	0,983	1,832	164
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{\text{цис}^a}$	Глобула 1	62,3	—	0,982	1,852	162
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{\text{цис}}$	Глобула 2	59,7	—	0,980	1,892	158
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{\text{цис}^a}$	Глобула	74,7	—	0,986	1,813	162
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	Глобула 1	89,9	—	0,982	1,864	167
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{цис}^a}$	Глобула 2	88,6	—	0,978	1,913	161
$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot 7\text{H}_2\text{O}^a$	Глобула	100,0	—	0,982	1,851	168

^a Комплекс, частоты колебаний которого сравнивали с экспериментом.

^{цис} Комплекс, в котором реализуется *цис*-конформер аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$.

31++G(*d,p*)) по программе GAUSSIAN 98 [16]. Полученные значения энергии образования всех ГА, а также параметры их наиболее коротких водородных мостиков представлены в табл. 1. Здесь же приведены средние прочности Н-связей — $\Delta E/n$ (n — число Н-связей), позволяющие при сравнении циклических и разветвленных (но не "ячеистых", например, бициклических) комплексов разного состава и строения оценивать их относительную стабильность.

Ранее для двойных жидких систем $\text{CF}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ [12] и $\text{HF}—$ органический растворитель (см., например, [17—19]) было показано, что в растворах наблюдаются ГА строго определенного состава, причем из возможных (по данным расчета) конформеров реализуется самый устойчивый. Поэтому при поиске состава и строения гидратов, образующихся в растворах $\text{CBr}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}—\text{HCl}$ и $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$, со спектрами КР [10] сопоставляли спектры лишь наиболее стабильных из рассчитанных структур одинакового состава (см. табл. 1, комплексы с индексом ^a).

Из данных табл. 1 видно, что семь простейших по составу гидратов молекул трибромуксусной кислоты имеют циклическую или бициклическую структуру. Относительная стабильность циклических ГА состава 1: n ($n \leq 3$) повышается (вследствие кооперативных эффектов) по мере увеличения числа входящих в них молекул воды. Самыми устойчивыми ($\Delta E/n \approx$

≈ 10 ккал/моль) среди гидратов молекул CBr_3COOH являются гетеротетрамеры $(\text{CBr}_3\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. В одном из них (с симметрией C_1) молекулы кислоты и воды расположены по две рядом, а в другом (с симметрией C_2) — через одну. Остальные конформеры состава 2:2, имеющие разветвленную, а не замкнутую структуру, в настоящей работе не анализировались, так как они всегда менее энергетически выгодны (см., например, [1, 5, 12, 17—19]).

Рассмотренные результаты расчета полностью согласуются с аналогичными данными, полученными при изучении гидратации молекул CF_3COOH [12]. Однако условия образования гидратов молекул трибромуксусной и трифторуксусной кислот существенно различаются. Дело в том, что $\text{CF}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ — двойная жидкая система. Максимальная концентрация гидратов молекул в ней наблюдается в эквимольном растворе (согласно закону действующих масс [20], стехиометрическое соотношение молекул в гидрате 1:1). Трибромуксусная кислота растворяется в воде гораздо хуже — лишь начиная с мольного соотношения $\sim 1:8,5$.

В растворах, исследованных в работе [10], соотношения компонентов $\leq 1:16$. Наличие в них недиссоциированных молекул CBr_3COOH было достигнуто искусственно — путем добавления более сильной кислоты HCl (присутствие которой может также влиять на процессы комплексообразования в данном растворе). Исходя из закона действующих масс, естественно предположить, что в области концентраций $\sim 1:16$ самые прочные ГА (состава 2:2) не образуются, поэтому состав гидратов молекул CBr_3COOH в ней должен быть иным.

Расчет ГА $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ показал (см. табл. 1), что для них характерны следующие особенности строения. При $n = 1$ и 2 гидрат аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ имеет циклическую структуру, при $n = 3$ наряду с бициклическим ($\Delta E = 44,2$ ккал/моль) реализуется более устойчивый изомер в форме глобулы ($\Delta E = 47,7$ ккал/моль). Под глобулой здесь и далее будем понимать замкнутый Н-связанный комплекс, по форме похожий на многогранник, в вершинах которого находятся все входящие в комплекс атомы кислорода (а иногда и 1—2 атома брома). При $n = 4—7$ реализуются только глобулы.

Интересно отметить, что строение гидратированного аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ зависит от того, участвуют ли его атомы брома во взаимодействиях с молекулами воды. Если да (такая ситуация имеет место при $n = 3—6$), то под влиянием этих взаимодействий происходит поворот группы CBr_3 вокруг связи $\text{C}—\text{C}$ на 30° , и *транс*-изомер аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ преобразуется в менее устойчивый (и, как следует из расчета, не существующий в виде отдельной частицы) *цис*-изомер. ГА, в которых произошли такие изменения, в табл. 1 помечены индексом *цис*. Судя по полученным данным, при $n = 6$ могут образовываться гидраты как *транс*-, так и *цис*-изомера аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$. Первый из этих ГА на 1,3 ккал/моль стабильнее второго (см. табл. 1). Отмеченная особенность комплексообразования, по-видимому, характерна для аниона именно трибромуксусной кислоты (атомы F аниона CF_3CO_2^- не взаимодействуют подобным образом с входящими в состав гидрата молекулами H_2O [6, 12]).

Результаты расчета частот нормальных колебаний большинства самых стабильных (в ряду конформеров) ГА $(\text{CBr}_3\text{COOH})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$, а также молекулы CBr_3COOH и аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$, помещенных в поляризуемую полость (данные работы [10]), представлены в табл. 2 и 3. Лишь один из более устойчивых конформеров — ГА $(\text{CBr}_3\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, в котором молекулы кислоты и воды расположены попарно — не был включен в табл. 2. Основанием для этого послужило радикальное отличие спектра данного ГА от результатов измерений [10]. Из-за кооперативных эффектов многие интенсивные в КР колебания разных молекул кислоты, имеющие одинаковую форму, проявляются в нем в виде двух полос, частоты которых различаются на $20—130$ cm^{-1} , а в случае νOH — на 650 cm^{-1} . Вместо спектра данного ГА был рассмотрен спектр менее стабильного гетеротетрамера с чередующимися молекулами CBr_3COOH и H_2O . В табл. 2 и 3 приведены также экспериментальные спектры КР [10] молекул и анионов трибромуксусной кислоты, находящихся в растворах $\text{CBr}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ (с добавлением HCl) и $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Частоты колебаний (см^{-1}) гидратов молекулы CBr_3COOH

Отнесение колебаний	Спектр КР [10]	$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$(\text{CBr}_3\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{C}_2)$	$(\text{CBr}_3\text{COOH})_{\text{aq}}$ [10]
$\rho\text{CBr}_3 / \delta\text{CBr}_3$	139	143	145	147	145	145 _m	135
$\rho\text{CBr}_3 / \delta\text{CBr}_3$	180	176	178	178	183	183 _m	174
$\rho\text{CBr}_3 / \delta\text{CBr}_3$	206	214	218	201	212	177	184
$\delta_s\text{CBr}_3$	271	230	230	216	223	218	204
$\nu_s\text{CBr}_3$	317	320	335	344	359	331	295
$\nu_s\text{CBr}$	400	395	421	424	445	430	367
ρOH^*	538	916	1064	1084	1232	1077 _m	503
$\delta_{\text{as}}\text{CBr}_3 / \rho\text{OH}$	603	578	583	584	582	581 _m	588
$\delta_s\text{CBr}_3 / \delta\text{OCON}$	685	688	702	693	730	697	637
δCCOON	773	758	760	759	761	759	730
δBrCCON	799	794	802	800	808	803	799
νCC	922	938	928	940	942	945 _m	905
δCON	1203	1280	1314	1315	1349	1323	1154
$\delta\text{CON} / \nu_s\text{OCON}$	1401	1471	1502	1491	1543	1517	1338
$\nu\text{C=O}$	1730	1792	1776	1783	1749	1762	1776
νOH	~2920	3252	2840	2756	2383	2778	3167

Примечания: ν — валентное колебание, δ — деформационное колебание, ρ — маятниковое колебание, ν_s и ν_{as} — симметричное и антисимметричное колебания.

* Колебание, исключенное из рассмотрения в соответствии с принятой в настоящей работе моделью взаимодействия гидратированной молекулы CBr_3COOH с ее окружением.

_{aq} — спектр, рассчитанный методом $\text{V3LYP/6-311++G(3df,2pd)}$ в приближении поляризуемой полости в работе [10].

_m — среднее значение частот, отличающихся менее чем на 10 см^{-1} .

Отметим, что подробный анализ колебаний молекулы и аниона трибромуксусной кислоты, так же как и отнесение соответствующих им полос в экспериментальных спектрах, приведены в работе [10]. Поэтому в настоящем исследовании мы сконцентрируем внимание только на тех данных, которые нужны для решения поставленной в нем задачи.

Следует подчеркнуть, что есть всего одно, но принципиальное различие в интерпретации экспериментального спектра раствора $\text{CBr}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ авторами [10] и нами. Оно обусловлено разными исходными моделями взаимодействия гидратированной молекулы CBr_3COOH с ее окружением. В работе [10] влияние молекул воды на молекулу кислоты усреднено, а ее ОН-группа остается "свободной". Вследствие этого рассчитанная частота маятниковых колебаний (ρOH)* данной группы (503 см^{-1}) оказывается немного ниже частоты ρOH изолированной молекулы CBr_3COOH (515 см^{-1} [10]). В настоящем исследовании ОН-группа молекулы кислоты всегда участвует в образовании водородной связи, прочность которой зависит от числа и расположения взаимодействующих с молекулой CBr_3COOH молекул воды. В различных ГА такое взаимодействие приводит к повышению частоты ρOH до $916-1232 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 1).

Интерпретация полосы 538 см^{-1} , предложенная авторами работы [10], не согласуется с приведенными в ней спектрами КР растворов $\text{CBr}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ и $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Противоречие заключается в том, что эта полоса наблюдается в обоих указанных спектрах, в то

* Для удобства анализа нормальных колебаний гидратированных молекулы CBr_3COOH и аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$, рассчитанных в настоящем исследовании и в работе [10], мы используем систему обозначения колебаний, принятую авторами [10].

Т а б л и ц а 3

Частоты колебаний (см^{-1}) гидратов аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$

Отнесение колебаний*	Спектр КР [10]	$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3^{\text{цис}}$	$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_4^{\text{цис}}$	$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_5^{\text{цис}}$	$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6^{\text{цис}}$	$\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$(\text{CBr}_3\text{CO}_2^-)_{\text{aq}}$ [10]
$\rho\text{CBr}_3/\delta\text{CBr}_3$	142	138	136	143	138	129	139	122	140	135
$\rho\text{CBr}_3/\delta\text{CBr}_3$	179	166	168	172	169	182	157	156	158	171
$\rho\text{CBr}_3/\delta\text{CBr}_3$	—	173	172	179	190	202	195 _m	206	198	176
$\delta_s\text{CBr}_3$	218	213	222	221	220	222	217	218	218	199
$\nu_s\text{CBr}_3$	309	289	307	306	306	316	311 _m	294	313	273
$\nu_s\text{CBr}$	398	378	396	391	391	390	393	396	396	362
$\delta_{\text{ас}}\text{CBr}_3$	608	558	563	553	554	554	576	542	564	544
$\delta_s\text{CBr}_3/\delta\text{OCO}$	718	696	696	698	700	713	700	715	703	689
δCCO_2	767	704	712	722	726	732	730	742	730	691
δCCO_2	821	801	803	804	803	879	824	800	822	812
νCC	912	833	840	859	870	805	893	857	895	833
$\nu_s\text{CO}_2$	1333	1313	1327	1326	1331	1335	1343	1330	1344	1318
$\delta_{\text{ас}}\text{CO}_2$	1651	1762	1761	1758	1761	1756	1722 _m	1757	1721	1692

* См. примечания к табл. 2.

_m — среднее значение близких ($\Delta\nu \leq 10 \text{ см}^{-1}$) частот двух или трех колебаний данной формы, в которых участвуют разные молекулы воды.

^{цис} — комплекс, в котором реализуется *цис*-конформер аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$.

время как в растворе трибромацетата натрия нет молекул CBr_3COOH . Полученные в настоящей работе данные расчета представляются более убедительными. Из них следует, что полоса 538 см^{-1} может быть обусловлена интенсивными либрационными колебаниями молекул воды, входящих в состав гидрата. Такие колебания присутствуют в спектрах гидратов и молекулы, и аниона кислоты.

Не менее важно отметить, что спектр КР раствора $\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ [10] позволяет предположить, что полоса ρOH , частота максимума которой близка к 916 см^{-1} (такая ситуация имеет место в спектре гидрата состава 1:1), перекрывается с полосой νCC (922 см^{-1}). Судя по асимметрии суммарного контура, колебание ρOH имеет меньшую интенсивность в спектре КР, чем колебание νCC . Этот результат согласуется с данными расчета: частоты обсуждаемых полос равны 916 и 938 см^{-1} , а их интенсивности отличаются в 1,7 раза. При этом в спектре раствора $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ контур полосы νCC (912 см^{-1}) симметричный. В случае образования в растворе $\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ гидратов молекул кислоты, содержащих не менее двух молекул воды, частоты их колебаний ρOH окажутся в интервале, в котором в спектре КР [10] нет полос. Тогда для согласования данных расчета с экспериментом остается предположить, что интенсивность колебания ρOH настолько мала, что оно не проявляется в спектре. Такое предположение не лишено смысла, поскольку полоса более интенсивного колебания νCC — одна из самых слабых [10].

Прежде чем перейти к сравнению рассчитанных спектров различных ГА с экспериментом, укажем на два обстоятельства. 1. На основании приведенных выше фактов частоты колебания ρOH гидратированных молекул CBr_3COOH были исключены из рассмотрения. 2. Полоса колебаний νOH молекулы кислоты в спектрах КР полностью перекрывается с полосами валентных колебаний молекул воды [10]. Оценка ее частоты ($\sim 2929 \text{ см}^{-1}$) по объективным причинам является приближенной, поэтому в случае гидратов молекул были параллельно рассмотрены два набора частот — включающий и не включающий колебание νOH .

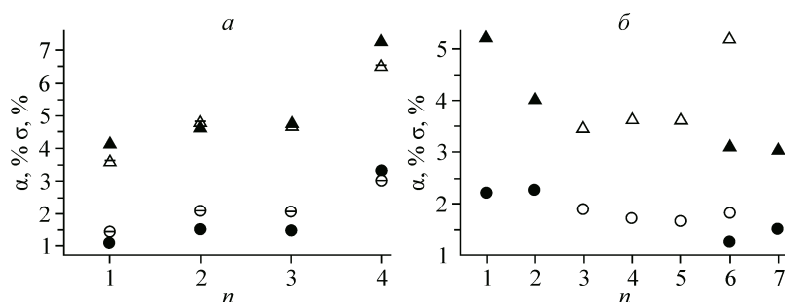


Рис. 1. Зависимость среднего относительного отклонения вычисленных частот от измеренных (α , % — треугольники) и взаимного расположения полос в спектре (σ , % — кружки) от числа молекул H_2O , гидратирующих молекулу CBr_3COOH (а) и анион CBr_3COO^- (б). На рис. а закрашенные и перечеркнутые полые значки соответствуют результатам, полученным для наборов из 15 и 14 частот, на рис. б закрашенные и полые значки соответствуют гидратам *транс*- и *цис*-изомера аниона CBr_3COO^-

В качестве параметров, характеризующих погрешность воспроизведения в расчете экспериментального спектра, использовали среднее относительное отклонение вычисленных частот от измеренных (α , %) и взаимное расположение полос в спектре (σ , %). Его оценивали, приняв величину частотного интервала Δ , в котором лежат все анализируемые полосы колебаний, за 100 %, выразив в процентах расстояния $(\nu_j - \nu_i)$ между всеми соседними парами полос и вычислив среднее отклонение расчетных значений $(\nu_j - \nu_i)/\Delta$ от экспериментальных. Совместное рассмотрение параметров α и σ — по сути независимых характеристик спектра — существенно повышает достоверность выводов о структуре прочных молекулярных комплексов, образующихся в растворе.

Анализ данных табл. 2 показал, что большинство рассчитанных частот гидратов молекул CBr_3COOH слабо зависит от их состава и строения и с точностью 1—6,5 % описывает эксперимент. Частоты четырех колебаний сильнее реагируют на изменение топологии ГА и воспроизводятся с погрешностью 1—13 %, и только в двух случаях (колебания $\delta_s\text{CBr}_3$ и νOH) результаты расчета отличаются от данных измерений на 8,5—20 %. Среди спектров гидратов молекулы CBr_3COOH есть один — спектр ГА состава 1:4, который существенно хуже других ($\alpha = 7,25$, $\sigma = 3,31$) согласуется с экспериментом (рис. 1, а). Отклонение вычисленных частот от измеренных во всех остальных случаях (4,10—5,59 %) меньше аналогичного параметра (6,23 %), полученного при расчете методом (B3LYP/6-311++G(3df,2pd)) в приближении РСМ [10]. Взаимное расположение полос в спектрах, в целом, воспроизводится хорошо: параметр σ для гидратов молекул (за исключением ГА 1:4) варьируется в пределах 1,09—1,58 %, а для спектра мономера CBr_3COOH , помещенного в поляризуемую полость [10], составляет 1,20.

Из полученных данных (см. рис. 1, а) следует, что ближе всего к результатам измерений ($\alpha = 4,10$, $\sigma = 1,09$) оказались частоты колебаний гетеродимера $\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (его структура приведена на рис. 2, а). Присоединение к нему последующих молекул воды приводит к практически симбатному изменению обоих параметров, характеризующих погрешность воспроизведения расчетом эксперимента (см. рис. 1, а). При этом спектр тетрамера $(\text{CBr}_3\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, обладающего большей относительной стабильностью по сравнению с ГА, содержащими одну молекулу CBr_3COOH (см. табл. 1), хуже согласуется со спектром раствора ($\alpha = 5,59$, $\sigma = 1,58$),

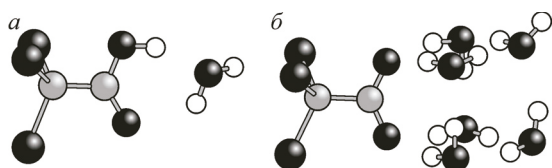


Рис. 2. Строение гидрата молекулы CBr_3COOH (а) и гидрата аниона CBr_3COO^- (б) в растворах $\text{CBr}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ и $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

чем спектры гидратов $\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-3$) ($\alpha = 4,10-4,73$, $\sigma = 1,09-1,54$). Этот факт подтверждает справедливость высказанного выше предположения о малой вероятности присутствия в рассматриваемых растворах ГА состава 2:2.

В ряду рассмотренных ГА $\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-7$) диапазон изменения параметров α и σ примерно такой же, как в ряду гидратов молекул (см. рис. 1). Данные, полученные в работе [10] в приближении РСМ ($\alpha = 6,39$, $\sigma = 2,26$), хуже описывают спектр аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ в водном растворе, чем результаты расчета изолированных Н-связанных комплексов ($\alpha = 3,01-5,22$, $\sigma = 1,25-2,27$). Половина частот гидратов $\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ мало чувствительна к изменению их топологии и воспроизводит эксперимент с точностью 0—6,7%. Частоты остальных колебаний сильнее зависят от структуры ГА и передаются несколько хуже (с погрешностью 1—13%). Наиболее важным является то, что результаты сравнения расчета с экспериментом в случае гидратов аниона трибромуксусной кислоты (см. табл. 3, рис. 1, б) менее однозначны, чем в случае гидратов ее молекул. Это обусловлено отсутствием симбатности изменения параметров α и σ в зависимости от n и непостоянством структуры аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ в ряду рассматриваемых систем. Напомним, что при $n = 3-5$ устойчивыми оказываются только ГА с *цис*-изомером аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ (см. табл. 1), а при $n = 6$ — два ГА, один из которых содержит *транс*-, а другой — *цис*-изомер.

Спектр гексагидрата $\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ с *транс*-структурой аниона лучше всего совпадает с экспериментом: значения α при $n = 6$ и 7 минимальны и различаются на 0,06% (погрешность оценки данного параметра ~0,1%), а взаимное расположение частот в спектре ГА 1:6 существенно ближе к опытным данным [10], чем в спектре ГА 1:7. Следует также отметить, что этот гексагидрат имеет оптимальную с точки зрения "плотности упаковки" молекул структуру: *транс*-изомер аниона и молекулы H_2O , каждая из которых участвует в трех (лишь одна — в двух) Н-связях, образуют близкую к кубической практически замкнутую ячейку (см. рис. 2, б).

ВЫВОДЫ

В растворах $\text{CBr}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ и $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ образуются устойчивые гидраты молекулы и аниона трибромуксусной кислоты: $\text{CBr}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CBr}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ соответственно.

Частоты полос колебаний молекулы CBr_3COOH и аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ в спектрах указанных растворов практически полностью определяются взаимным расположением частиц в данных гидратах.

Расчет методом ТФП в базисе 6-31++G(*d,p*) позволяет с хорошей точностью воспроизводить колебательные спектры находящихся в растворе стабильных Н-связанных комплексов, молекулы которых образуют замкнутые структуры — циклы или глобулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Priem D., Ha T.-K., Bauder A. // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**, N 1. – P. 169.
2. Ouyang B., Howard B.J. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**, N 36. – P. 8208.
3. Ouyang B., Starkey T.G., Howard B.J. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**, N 28. – P. 6165.
4. George L., Sander W. // Spectrochim. Acta A. – 2004. – **60**, N 13. – P. 3225.
5. Ito F. // Chem. Phys. – 2011. – **382**, N 1. – P. 52.
6. Ito F. // Comput. Theor. Chem. – 2013. – **1016**. – P. 48.
7. Rahman H.M.A., Hefter G., Buchner R. // J. Phys. Chem. B. – 2012. – **116**, N 1. – P. 314.
8. Rahman H.M.A., Buchner R. // J. Mol. Liquids. – 2012. – **176**. – P. 93.
9. Rudolph W.W., Fischer D., Irmer G. // Dalton Trans. – 2014. – **43**, N 8. – P. 3174.
10. Rudolph W.W., Irmer G. // Spectrochim. Acta A. – 2011. – **79**, N 7. – P. 1483.
11. Зарахани Н.Г., Лобанова Л.А., Воробьева Н.П. // Журн. физ. химии. – 1971. – **45**, № 6. – С. 1488.
12. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, Пр. № 2. – С. S237. [J. Struct. Chem. – 2014. – **55**, N 8. – P. 1409].

13. *Rudolph W.W., Irmer G.* // *Spectrochim. Acta A.* – 2012. – **90**, N 1. – P. 165.
14. *Márques F., Suero M.I., Otero J.C., Marcos J.I.* // *Spectrosc. Lett.* – 1992. – **25**, N 6. – P. 821.
15. *Майоров В.Д., Либрович Н.Б., Винник М.И.* // *Журн. физ. химии.* – 1979. – **53**, № 4. – С. 1036.
16. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith M.A., Al-Laham A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* – GAUSSIAN 98 (Revision A.1) / Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
17. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 4. – С. 707. [*J. Struct. Chem.* – 2008. – **49**, N 4. – P. 679].
18. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2011. – № 1. – С. 79. [*Russ. Chem. Bull.* – 2011. – **60**, N 1. – P. 81].
19. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2012. – **53**, № 3. – С. 501 [*J. Struct. Chem.* – 2012. – **53**, N 3. – P. 495].
20. *Химическая энциклопедия.* – М.: Сов. энцикл., 1990. – **2**. – С. 22.