

УДК 532.74:541.452:541.571.9:541.65

**СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ГИДРАТОВ МОЛЕКУЛ CH_3COOH
И ГИДРАТОВ АНИОНОВ CH_3CO_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 9 декабря 2016 г.

Методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) рассчитаны оптимальные конфигурации, энергетические параметры и частоты нормальных колебаний гидратов молекулы и аниона уксусной кислоты: $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-10$) и $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-8, 16$). При сопоставлении результатов расчета с известными экспериментальными данными (спектры КРС, ЯМР и др.) получены аргументы в пользу того, что в растворах $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ существуют два стабильных гетероассоциата (ГА) — обнаруженный ранее $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$, а в растворах $\text{NaCH}_3\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ — три комплекса $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ и $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$. Каждый из них наиболее устойчив в ряду изомеров, содержит ненапряженные Н-связи и характеризуется максимальной плотностью "упаковки" молекул среди ГА с близкими значениями n . Структура следующего образующегося в растворе комплекса однозначно вытекает из структуры предыдущего и базируется на ней.

DOI: 10.26902/JSC20170712

Ключевые слова: уксусная кислота, ацетат натрия, водные растворы, гидратация молекул и анионов, колебательный спектр, расчет методом ТФП, строение гидратов молекул CH_3COOH , строение гидратов анионов CH_3CO_2^- .

ВВЕДЕНИЕ

Изучение состава, строения и условий образования устойчивых гидратов молекул и анионов карбоновых кислот является одной из актуальных задач химии растворов. Ее решение представляет фундаментальный и практический интерес, позволяя получить новые данные о микроструктуре водных растворов и ее зависимости от концентрации, о процессах самоорганизации и особенностях взаимодействия молекул, о стабильности гидратированных форм нейтральных и заряженных частиц. Эти данные могут найти применение в гомогенном кислотном и ферментативном катализе, химии электролитов, физике атмосферы и др.

Исследован целый ряд гидратов карбоновых кислот $\text{RCOOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CF}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2$, $n = 1-4$), реализующихся в газовой и твердой фазах (см., например, [1-5]). Путем сравнения колебательных или вращательных спектров таких комплексов с результатами квантово-химического расчета не только определено их строение, но и показано, что в газовой фазе [1-3] и в Ag матрицах [4, 5] наблюдаются самые стабильные, по данным расчета, их изомеры. Важно отметить, что все они имеют циклическую или бициклическую форму. В масс-спектре, полученном при электрораспылении водного раствора трихлоруксусной кислоты в вакуум, присут-

ствуют пики, соответствующие свободному и ассоциированному с 1—7 молекулами воды аниону $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ [6]. Самый интенсивный пик отвечает гетероассоциату (ГА) $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$.

Данных о составе, структуре и свойствах гидратов карбоновых кислот в жидкой фазе относительно немного [7—18]. Известно, что в определенном диапазоне мольных соотношений компонентов водного раствора уксусной кислоты устойчивым является дигидрат $\text{CH}_3\text{COOH}\times(\text{H}_2\text{O})_2$ [7]. Это следует из концентрационных зависимостей объема данного раствора и температуры его замерзания, каждая из которых имеет только один минимум, отвечающий составу раствора 1:2. Форма последней кривой, по мнению авторов [7], позволяет предположить, что в системе $\text{CH}_3\text{COOH}\text{—H}_2\text{O}$ могут появляться и другие ГА, менее стабильные. При оценке числа гидратации молекулы CH_3COOH по ИК спектрам водных растворов также получено значение $2 (\pm 1)$ [8].

Анализ зависимостей спектров КРС от концентрации раствора $\text{CF}_3\text{COOH}\text{—H}_2\text{O}$ показал, что при увеличении содержания воды происходит переход от недиссоциированной кислоты к гидратам ее молекул, а затем — к гидратам анионов CF_3CO_2^- , максимум концентрации которых совпадает с максимумом электропроводности раствора [9]. Установив, что гидрат молекулы CF_3COOH характеризуется стехиометрическим соотношением 1:1, авторы [9] предположили, что он имеет состав $\text{CF}_3\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{CF}_3\text{CO}_2^-\cdot\text{H}_3\text{O}^+$)*, а гидрат аниона — состав $\text{CF}_3\text{CO}_2^-\cdot\text{H}_2\text{O}$. Однако сравнение спектров растворов $\text{CF}_3\text{COOH}\text{—H}_2\text{O}$ [9] с результатами квантово-химического расчета гидратов молекул CF_3COOH (или анионов CF_3CO_2^-) разной топологии показало, что более вероятными являются циклические ГА $(\text{CF}_3\text{COOH})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{CF}_3\text{CO}_2^-\times(\text{H}_2\text{O})_2$ [11].

Методами КРС и ИК спектроскопии измерены частоты колебаний гидратированных молекул и анионов уксусной [12] и трибромуксусной [13] кислот в разбавленных водных растворах. На основе их сопоставления с частотами колебаний молекул CH_3COOH , CBr_3COOH и ионов CH_3CO_2^- , $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$, рассчитанными методом теории функционала плотности (ТФП) в приближении поляризуемой полости, предложена интерпретация наблюдаемых в эксперименте полос [12, 13]. В растворах $\text{NaCBr}_3\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ зафиксировано образование разделенных ионных пар [13]. Сравнение спектров КРС этих растворов с результатами расчета (ТФП) по-разному гидратированных анионов $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ позволило предположить, что в них образуются устойчивые ГА $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$, имеющие форму "кубической" глобулы [14].

Методом ЯМР в водных растворах ацетатов лития, натрия, калия и аммония [15], а также уксусной кислоты [16] обнаружены разделенные ионные пары. Образованию каждой из них соответствует изгиб на кривой зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер ^2H , наблюдающийся при соотношении компонентов раствора 1: N (N — суммарное число молекул воды в устойчивых гидратах противоионов). Из спектров диэлектрической релаксации следует, что в разбавленных водных растворах NaHCO_2 , NaCH_3CO_2 и NaCF_3CO_2 ионы HCO_2^- , CH_3CO_2^- и CF_3CO_2^- слабо связаны приблизительно с 20 молекулами воды [17, 18].

Цель настоящей работы заключалась в получении данных о составе и строении гидратов молекул CH_3COOH и гидратов анионов CH_3CO_2^- , образующихся в разбавленных водных растворах, и представления о характере гидратации этих частиц в широком интервале концентраций. Для этого рассчитанные методом ТФП частоты наиболее устойчивых в ряду изомеров гидратных комплексов $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 10$) и $\text{CH}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 8, 16$) разной топологии сравнили с измеренными частотами колебаний гидратированных молекулы и аниона уксусной кислоты [12]. Основные результаты, включая зависимости структуры и относительной устойчивости гидратных комплексов от их состава, а также выявленные тенденции комплексо-

* Авторы работы [9] считали, что протоны находятся в растворе в виде ионов H_3O^+ , поскольку существование иона H_5O_2^+ , присутствующего в системе $\text{CF}_3\text{COOH}\text{—H}_2\text{O}$, было доказано позже [10].

образования, проанализировали совместно с известными экспериментальными данными об особенностях гидратации молекул и анионов карбоновых кислот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальные конфигурации и колебательные спектры молекулы и аниона уксусной кислоты, а также 12 нейтральных $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-10$) и 12 отрицательно заряженных $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-8, 16$) ГА разного состава и строения рассчитывали методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) по программе GAUSSIAN 09 [19]. Основные результаты расчета — энергия образования каждого гидратного комплекса (ΔE), краткая характеристика его структуры и параметры наиболее короткого из его водородных мостиков (дающие представление об относительной прочности связей в разных ГА) — представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Строение и энергии образования (ΔE , ккал/моль) гидратов молекулы CH_3COOH и гидратов аниона CH_3CO_2^- , параметры их наиболее коротких водородных мостиков ($r_{\text{O}\cdots\text{H}}$ и $r_{\text{H}\cdots\text{O}}$, Å; $\gamma_{\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}}$, град.)

Гидратный комплекс	Строение комплекса	ΔE	$r_{\text{O}\cdots\text{H}}$	$r_{\text{H}\cdots\text{O}}$	$\gamma_{\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}}$
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Циклический	10,66	0,991	1,788	156
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	Циклический	23,28	1,005	1,657	177
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	Циклический	32,93	1,007	1,636	168
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	Бициклический	44,51	1,022	1,570	172
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	Псевдоглобула, атом $\text{O}_{(1)}$ группы $\text{O}_{(1)}=\text{C}-\text{O}_{(2)}\text{H}$ образует одну Н-связь, а атом $\text{O}_{(2)}$ — две	53,83	1,010	1,619	176
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	Псевдоглобула, атом $\text{O}_{(1)}$ группы $\text{O}_{(1)}=\text{C}-\text{O}_{(2)}\text{H}$ образует две Н-связи, а атом $\text{O}_{(2)}$ — одну	51,26	1,019	1,589	173
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	Псевдоглобула	66,41	1,024	1,567	177
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	Псевдоглобула	65,34	1,006	1,637	164
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_7^a$	Псевдоглобула	74,59	1,006	1,639	164
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$	Глобула — "призма с пятиугольным основанием"	87,33	1,012	1,601	167
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	Псевдоглобула	98,53	1,012	1,594	167
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10}^a$	Псевдоглобула	111,06	1,014	1,586	177
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}^a$	Циклический	20,13	0,980	2,002	144
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	Циклический	36,226	1,008	1,651	175
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	Псевдоглобула	51,61	0,993	1,770	172
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	Псевдоглобула	65,62	0,999	1,710	171
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_4^b$	Цикл и две молекулы воды, связанные с атомами кислорода CO_2 -группы	62,97	0,997	1,705	175
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	Псевдоглобула	78,43	1,008	1,638	171
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	"Кубическая" глобула	95,85	1,011	1,618	171
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6^b$	Трициклический	89,54	1,022	1,561	174
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	Псевдоглобула	102,34	0,996	1,705	178
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$	Глобула — "призма с пятиугольным основанием"	120,31	1,008	1,630	173
$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$	Кубическая глобула и четыре пятиугольных цикла	212,08	1,713	0,995	174

^a Комплекс, в котором реализуется *цис*-конформер молекулы CH_3COOH или аниона CH_3CO_2^- .

^b Необъемный изомер всегда менее устойчивый, чем объемный.

Исследование комплексообразования в растворах карбоновых кислот (и их солей) в воде [11, 14], H_2SO_4 в пирролидоне [20] и HF в органических растворителях (см., например, [21—23]) показало, что в жидкой фазе реализуется лишь малая часть из устойчивых, по данным квантово-химического расчета, ГА. Каждый из них является самым стабильным в ряду изомеров, имеет замкнутую структуру, ненапряженные Н-связи и наиболее плотную упаковку молекул. Поэтому при определении строения комплексов, присутствующих в растворах $\text{CH}_3\text{COOH}\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{NaCH}_3\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$, рассчитывали преимущественно замкнутые компактные ГА, а для сопоставления с экспериментом были отобраны спектры лишь наиболее устойчивых изомеров каждого состава. При анализе относительной прочности гидратных комплексов разной топологии рассматривали изомеры $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$, имеющие большую энергию образования (см. табл. 1).

Расчет показал, что большинство гидратов молекулы уксусной кислоты содержит *транс*-изомер CH_3COOH , группа CH_3 которого иногда немного (на $\leq 13^\circ$) повернута вокруг оси $\text{C}\text{—}\text{C}$. Исключение составляют ГА $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_7$ и $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Молекулы воды в них взаимодействуют с атомами водорода метильной группы, что приводит к появлению *цис*-изомера CH_3COOH . В отличие от комплексов $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$, во многих из которых реализуется *цис*-конфигурация аниона $\text{CBr}_3\text{CO}_2^-$ [14], все гидраты аниона CH_3CO_2^- , кроме $\text{CH}_3\text{CO}_2^-\cdot\text{H}_2\text{O}$, содержат *транс*-изомер. Поскольку в спектрах КРС [12] наблюдаются *транс*-изомеры обеих частиц, при сопоставлении рассчитанных спектров с экспериментом и анализе относительной устойчивости ГА комплексы $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_7$, $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{10}$ и $\text{CH}_3\text{CO}_2^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ были исключены из рассмотрения как заведомо не образующиеся в растворе.

Проанализируем структуру наиболее стабильных ГА каждого состава, пояснив при этом термины, используемые при ее описании (см. табл. 1). Небольшие гидраты молекулы $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1\text{—}4$) и аниона $\text{CH}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ имеют циклическую или бициклическую форму (см., например, рис. 1, *a, б*), строение остальных ГА более сложное. Два гидрата аниона

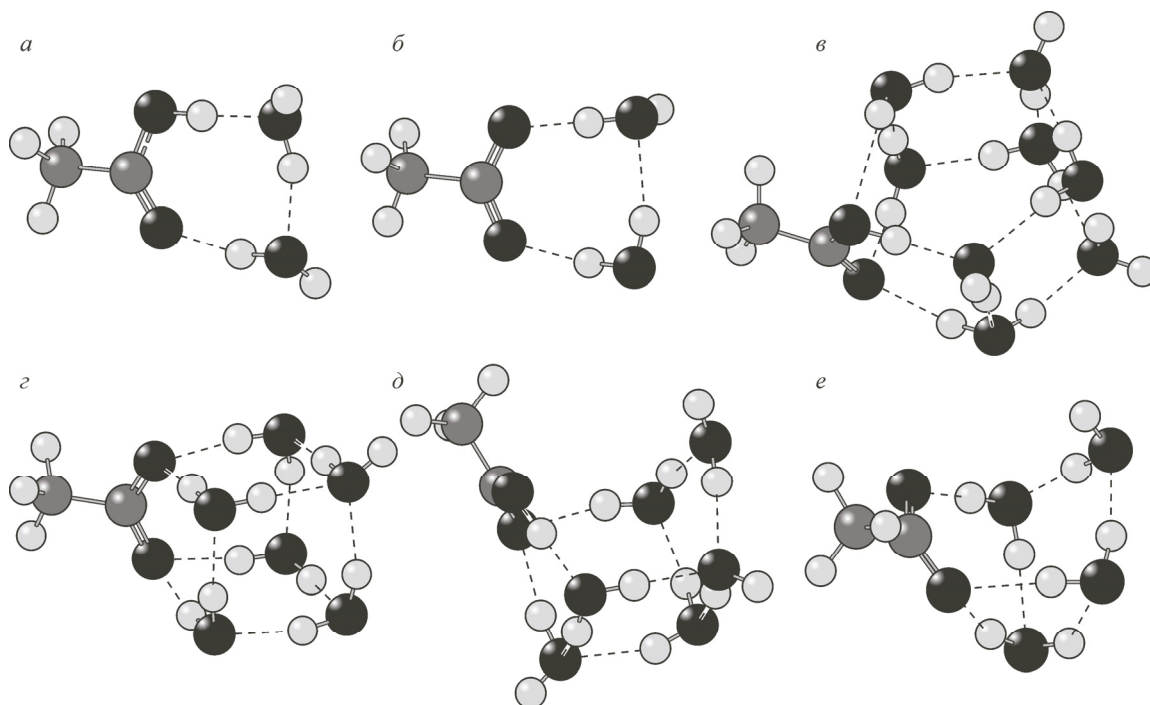
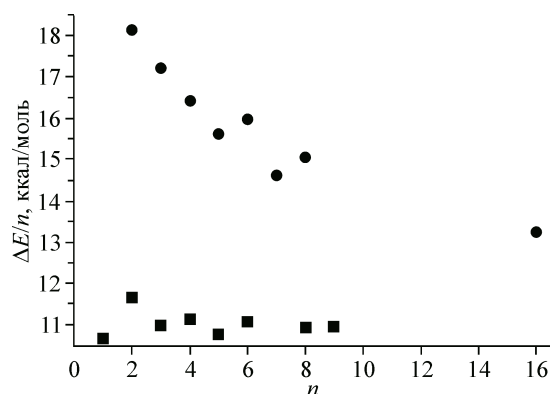


Рис. 1. Строение гидратных комплексов $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ (*a*), $\text{CH}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ (*б*), $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_8$ (*в*), $\text{CH}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ (*г*), $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ (*д*) и $\text{CH}_3\text{CO}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$ (*е*)

Рис. 2. Зависимость энергии образования гидратных комплексов $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (квадратики) и $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \times (\text{H}_2\text{O})_n$ (кружки), приходящейся на одну молекулу воды



($n = 6, 8$) и один гидрат молекулы ($n = 8$) — объемные замкнутые комплексы: в них оба атома кислорода аниона (молекулы) образуют по две, а все молекулы воды — по три Н-связи. По форме они похожи на многогранники (призмы с нестрогими плоскими гранями), в вершинах которых находятся атомы кислорода (см., например, рис. 1, в, з). Будем называть такие комплексы глобулами. Объемные полициклические комплексы, удовлетворяющие не всем перечисленным условиям, назовем псевдоглобулами (см., например, рис. 1, д, е).

Сравнение энергий образования отрицательно заряженных и нейтральных ГА, содержащих одинаковое число молекул воды, показывает, что при $n = 2—8$ гидраты аниона CH_3CO_2^- примерно в полтора раза (на 13—33 ккал/моль) прочнее гидратов молекулы CH_3COOH (см. табл. 1). Оценку относительной стабильности ГА разного состава и строения удобно провести, рассмотрев зависимости величин $\Delta E/n$ от n (рис. 2). Видно, что самым устойчивым из гидратов молекулы уксусной кислоты является гетеротример $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (его структура приведена на рис. 1, а). Этот результат согласуется с данными, полученными разными экспериментальными методами для концентрированных растворов $\text{CH}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ [7, 8]. В соответствии с законом действующих масс [24], максимальное содержание указанного комплекса наблюдается в растворе состава 1:2, дальнейшее разбавление которого может привести к появлению более крупного и менее стабильного гидрата молекулы CH_3COOH . Относительная прочность остальных ГА $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 3—6, 8$ и 9) изменяется в пределах $\sim 10,7—11,1$ ккал/моль.

Отметим, что увеличение значения $\Delta E/n$ с ростом n происходит в тех случаях, когда последующий ГА имеет менее напряженные Н-связи и более плотную упаковку молекул воды, чем предыдущий. Из рис. 2 видно, что такие ситуации встречаются в ряду гидратов молекулы CH_3COOH при $n < 9$ и в ряду гидратов аниона CH_3CO_2^- , начиная с $n = 6$. Так, относительная прочность гексагидрата ацетат-иона, имеющего форму "кубической" глобулы (см. рис. 1, з), больше прочности комплексов $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$. В качестве примера, иллюстрирующего энергетические преимущества объемных замкнутых изомеров, в табл. 1 приведены также данные для двух необъемных гидратов аниона CH_3CO_2^- с $n = 4$ и 6 (они отмечены индексом "б"). Первый из них проигрывает в прочности 4 % псевдоглобуле $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, а второй — 7 % глобуле $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$. Тем не менее подобные структуры нередко используются при моделировании гидратации молекул в жидкой фазе, в частности, в растворе $\text{CH}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ (см., например, [16]).

Основные результаты расчета частот и форм нормальных колебаний молекулы и аниона уксусной кислоты, находящихся в составе гидратных комплексов разной топологии, представлены в табл. 2 и 3 соответственно. Там же приведены спектры КРС растворов $\text{CH}_3\text{COOH}—\text{H}_2\text{O}$ ($\leq 1:454$) и $\text{NaCH}_3\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$ (1:22,90—1:1705), измеренные с точностью $\leq 1 \text{ см}^{-1}$ [12] и спектры обеих рассматриваемых частиц, рассчитанные (B3LYP/6-311++G(3df,2pd)) в приближении поляризуемой полости [12]. Не анализируя подробно колебания молекулы CH_3COOH , аниона CH_3CO_2^- и отнесение отвечающих им полос в спектрах КРС (это было сделано в работе [12]), обсудим результаты, необходимые для выполнения настоящего исследования. Для удобства их сравнения с данными работы [12] используем принятые в ней обозначения форм колебаний.

Частоты колебаний (см^{-1}) гидратов молекулы CH_3COOH

Отнесение колебаний*	Спектр КРС [12]	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	$(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{aq}}$ [12]
$\delta_{\text{ip}}\text{C—C—O}$	461	444	459	456	473	461	456	457	460	437
$\delta_{\text{op}}\text{C—C—O}+\tau\text{OH}$	600	596	602	601	604	609	603	603	604	533
$\delta\text{O—C—O}$	628	615	629	626	622	632	632	633	630	591
τOH	—	918	1026	1055	1157	1003	972	1024	1044	635
$\nu\text{C—C}$	893	890	897	901	910	904	901	894	895	870
$\gamma_{\text{s}}\text{CH}_3$	1017	1022	1033	1032	1036	1031	1034	1030	1030	1007
$\gamma_{\text{as}}\text{CH}_3$	1052	1069	1070	1069	1070	1071	1071	1072	1072	1066
$\delta\text{C—O—H}$	1296	1302	1326	1318	1352	1325	1327	1311	1314	1186
$\nu\text{C—O}+\delta\text{COH}+\delta\text{CH}_3$	1364	1396	1401	1393	1502	1400	1400	1402	1402	1329
δCH_3	1378	1449	1468	1457	1409	1466	1463	1454	1454	1404
$\delta_{\text{s}}\text{HCH}_2$	1417	1475	1479	1475	1472	1478	1479	1475	1476	1463
$\delta_{\text{as}}\text{HCH}_2$	1438	1482	1483	1483	1483	1482	1488	1484	1485	1469
$\nu\text{C=O}$	1713	1776	1756	1753	1731	1741	1741	1759	1757	1747
νCH_3	2944	3065	3063	3063	3063	3064	3062	3062	3062	3043
$\nu_{\text{as}}\text{HCH}_2$	2996	3130	3128	3128	3128	3129	3133	3132	3132	3102
$\nu_{\text{s}}\text{HCH}_2$	3029	3180	3178	3177	3177	3181	3177	3180	3179	3154
νOH	3220	3382	3103	3073	2808	3168	3228	3206	3184	3269

* ν — валентное, δ — деформационное, τ — маятниковое колебания; ip и op — колебания, происходящие в плоскости молекулы CH_3COOH и с выходом из этой плоскости соответственно; s и as — симметричное и антисимметричное колебания; aq — спектр молекулы CH_3COOH , рассчитанный методом $\text{B3LYP/6-311++G(3df,2pd)}$ в приближении поляризуемой полости [12].

Отметим, что существует принципиальное различие в интерпретации экспериментального спектра раствора $\text{CH}_3\text{COOH—H}_2\text{O}$ авторами [12] и нами. Как и в случае раствора $\text{CBr}_3\text{COOH—H}_2\text{O}$, оно обусловлено разными исходными моделями взаимодействия молекулы кислоты с ее окружением (см. [14]). В поляризуемой полости гидроксильная группа "гидратированной" молекулы CH_3COOH , остающаяся "свободной", испытывает усредненное влияние молекул воды. Вследствие этого рассчитанная частота ее маятниковых колебаний τOH (635 см^{-1}) становится на $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ ниже, чем в изолированной молекуле (см. [12]). В каждом из гидратных комплексов группа OH молекулы CH_3COOH участвует в образовании H -связи, прочность которой зависит от числа и расположения в нем молекул воды. Расчет показал, что в различных ГА такое взаимодействие приводит к повышению частоты τOH на сотни обратных сантиметров — до $918\text{—}1157 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 2). Таким образом, и отнесение авторами [12] полосы 628 см^{-1} к колебанию τOH , и их предположение, что в экспериментальном спектре не видна полоса $\delta_{\text{op}}\text{C—C—O}+\tau\text{OH}$, на наш взгляд, являются ошибочными. Скорректированное с учетом этих обстоятельств (в области $600\text{—}628 \text{ см}^{-1}$) отнесение полос колебаний молекулы CH_3COOH приведено в табл. 2.

Т а б л и ц а 3

Частоты колебаний (см^{-1}) гидратов аниона CH_3CO_2^-

Отнесение колебаний	Спектр КРС [12]	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$	$(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{aq}}$ [12]
ρCO_2	474	463	464	460	469	455	457	452	468	447
ρCO_2	621	612	619	619	623	625	620	631	610	624
δCO_2	654	641	640	661	664	655	637	640	635	633
$\nu\text{C—C}$	928	892	886	909	913	914	901	910	922	901
ρCH_3	1022	1018	1019	1021	1026	1023	1025	1024	1029	1021
ρCH_3	1052	1048	1055	1056	1062	1062	1066	1064	1067	1058
δCH_3	1348	1348	1352	1355	1361	1358	1359	1359	1368	1360
$\nu_s\text{CO}_2$	1414	1401	1410	1414	1422	1419	1415	1419	1432	1397
δCH_2	1426	1470	1470	1470	1473	1470	1468	1471	1468	1461
δCH_2	1440	1484	1484	1485	1486	1485	1485	1485	1487	1477
$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$	1556	1645	1630	1625	1613	1613	1626	1609	1597	1557
$\nu_s\text{CH}_3$	2936	3027	3033	3035	3040	3040	3043	3040	3046	3028
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	2984	3092	3098	3100	3107	3104	3106	3106	3114	3088
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	3014	3121	3127	3129	3135	3137	3145	3138	3151	3116

* См. сноску к табл. 2.

При оценке отличия рассчитанных спектров гидратных комплексов от эксперимента использовали среднее относительное отклонение вычисленных частот от измеренных (α , %) и взаимное расположение полос в спектре (σ , %). Последний параметр 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 двух независимых характеристик спектра — α и σ , как правило, повышает достоверность выводов о структуре образующихся в растворе комплексов.

Переходя к сравнению результатов расчета по-разному гидратированной молекулы CH_3COOH со спектром КРС [12], отметим, что ГА состава 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4 сразу можно исключить из рассмотрения. Спектр первого из этих комплексов не имеет смысла анализировать потому, что в разбавленных растворах могут присутствовать гидраты молекул CH_3COOH , содержащие не менее двух молекул воды, а спектр четвертого — потому что он сильно отличается от эксперимента (см. табл. 2). Спектры ГА состава 1:2 и 1:3 не анализировали по следующим причинам. Частота колебания νOH в них не только намного ниже (на 117 и 147 см^{-1} соответственно, что превышает погрешность расчета) экспериментальной, но и существенно (на 75 и 140 см^{-1} соответственно) ниже частоты колебания $\nu_s\text{HCH}_2$, в то время как в спектре раствора она почти на 200 см^{-1} выше $\nu_s\text{HCH}_2$.

Следует также подчеркнуть, что вариация значений частот всех колебаний, кроме маятникового τOH (его частоты нет в [12]) и валентного νOH , в ГА $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 5, 6, 8, 9$) составляет менее $\pm 0,7$ %. Это сильно осложняет сопоставление и анализ спектральных данных, поскольку различия между значениями параметров α и σ разных ГА сравнимы с погрешностью их определения. Для повышения надежности результатов величины α и σ рассчитывали для двух наборов частот колебаний гидратированной молекулы CH_3COOH , состоящих из 16 и 15 частот соответственно. В последнем случае из рассмотрения была исключена частота νOH , при

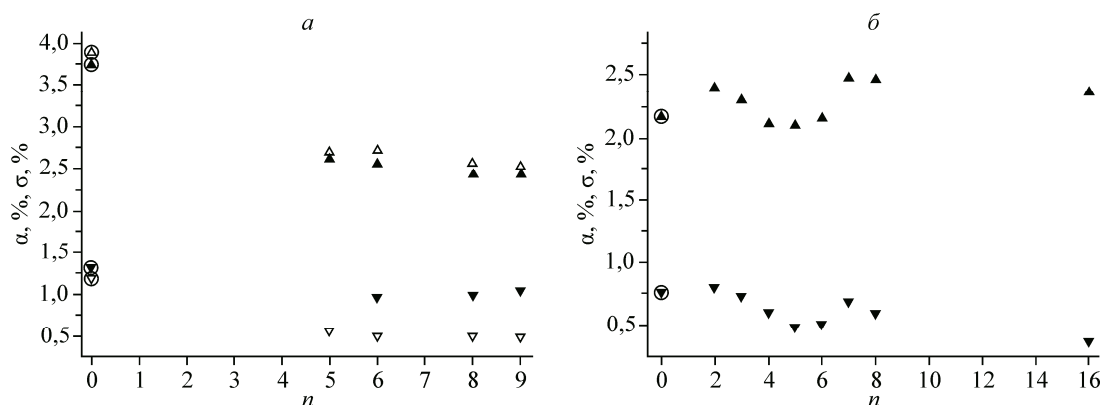


Рис. 3. Зависимость среднего относительного отклонения вычисленных частот от измеренных (α , % — треугольники) и взаимного расположения полос в спектре (σ , % — перевернутые треугольники) от числа молекул H_2O , гидратирующих молекулу CH_3COOH (а) и анион CH_3CO_2^- (б). На рис. а закрашенные и полые значки соответствуют результатам, полученным для наборов из 16 и 15 частот. В кружках при $n = 0$ приведены параметры α и σ , характеризующие спектры частиц, рассчитанные в приближении поляризуемой полости в работе [12]

учете которой большой вклад в величину σ^{16} (индекс обозначает число частот, использованных при вычислении параметра) начинает вносить сильно завышенное в расчете значение частоты $\nu_s\text{HCH}_2^*$.

Параметры α^{15} , α^{16} , σ^{15} и σ^{16} , характеризующие спектры исследуемых ГА и молекулы уксусной кислоты, помещенной в поляризуемую полость, представлены на рис. 3, а. Видно, что спектры всех гидратных комплексов намного ближе к результатам измерений, чем спектр "гидратированной" молекулы $(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{aq}}$, рассчитанный традиционным способом [12]. Поскольку зависимости α^{15} , α^{16} , σ^{15} и σ^{16} от n обладают малой "контрастностью", они лишь позволяют предположить, что в растворе наиболее вероятно образование устойчивого гидрата $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$. Данное предположение основано на том, что наименьшие значения α^{15} и α^{16} наблюдаются при $n = 8$ и 9, наименьшие значения σ^{15} — при $n = 6, 8$ и 9, а наименьшие значения σ^{16} — при $n = 6$ и 8. Следует также принять во внимание, что сильно зависящая от топологии ГА частота колебания νOH в спектрах гексагидрата и октагидрата молекулы CH_3COOH ближе к эксперименту, чем в спектре комплекса состава 1:9 (см. табл. 3).

Наиболее значимый довод в пользу сделанного предположения появляется при анализе строения ГА составов 1:6, 1:8 и 1:9 (относительные прочности которых примерно одинаковы). Октагидрат молекулы CH_3COOH — это первый в рассмотренном ряду комплекс, имеющий форму глобулы (см. рис. 1, в), что, по-видимому, является следствием ненапряженности его водородных связей. Предыдущие ГА ($n = 5—7$), в том числе гексагидрат молекулы CH_3COOH (см. рис. 1, д), — псевдоглобулы, напряженность ряда Н-связей в которых препятствует взаимодействию неподеленной пары электронов гидроксильной группы молекулы кислоты с молекулами воды. Наногидрат молекулы CH_3COOH представляет собой псевдоглобулу с менее плотной, чем в октагидрате, упаковкой молекул. При этом в обоих комплексах — $\text{CH}_3\text{COOH} \times (\text{H}_2\text{O})_6$ и $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ — одна из молекул воды участвует не в трех, а в двух Н-связях. Вследствие отмеченных особенностей в растворе, под влиянием внешних воздействий, эти комплексы будут более подвержены структурным изменениям (в том числе разрушению), чем глобула $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$.

Влияние состава и строения гидратной оболочки аниона CH_3CO_2^- на его колебательный спектр, как и в случае молекулы CH_3COOH , весьма незначительно (см. табл. 3). Значения всех

* В случае комплекса $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ оценка параметра σ^{16} в принципе невозможна, так как в его спектре $\nu\text{OH} < \nu_s\text{HCH}_2$ (см. табл. 2).

частот изменяются в пределах $\pm 1,8\%$ (в среднем, их вариация $\pm 0,55\%$). Однако зависимости параметров α и σ от n получились более четкими (см. рис. 3, б). Отметим, что спектры ГА точнее воспроизводят взаимное расположение экспериментальных полос [12], чем спектр аниона CH_3CO_2^- , помещенного в поляризуемую полость. При этом значения α , характеризующие самые близкие к результатам измерений спектры ГА, примерно такие же, как в случае $(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{aq}}$ [12]. Из рис. 3, б следует, что лучше всего согласуются с экспериментом спектры пентагидрата и гексагидрата ацетат-иона.

Сопоставим эти данные с относительной стабильностью и особенностями структуры гидратов аниона CH_3CO_2^- разного состава. Монотонно убывающий ход зависимости $\Delta E/n(n)$ впервые нарушается при появлении шестой молекулы воды: относительная прочность ГА $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_6$ превосходит прочности комплексов $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$ и $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_7$ на 0,29 и 1,36 ккал/моль соответственно (см. рис. 2). Высокая устойчивость гексагидрата $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_6$ обусловлена тем, что он имеет форму "кубической" глобулы (различие длин Н-связей $< 10\%$) с оптимальными параметрами: плотность упаковки молекул в ней больше, чем в гепта- и октагидратах, а напряженность Н-связей меньше, чем в пентагидрате ацетат-иона. Отметим также, что при $n = 6$ объем "кубика" в случае гидратации аниона (см. рис. 1, з) на 3% меньше, чем в случае гидратации молекулы уксусной кислоты (см. рис. 1, д).

Доказательством того, что в растворе образуется именно гексагидрат аниона CH_3CO_2^- , являются результаты исследования методом ЯМР растворов ацетата натрия в D_2O [15]. Первый изгиб на кривых зависимостей скорости спин-решеточной релаксации ядер ^2H в этих растворах (при 0°C и 22°C) наблюдается при соотношении компонентов 1:12. Это значит, что суммарное число молекул воды в устойчивых гидратах аниона CH_3CO_2^- и катиона Na^+ равно двенадцати. Тремя экспериментальными методами — ЯМР [15], нейтронной дифракции [25] и ИК спектроскопии [26] — показано, что в водных растворах натрий гидратирован шестью молекулами*. Значит, и в состав стабильного гидрата ацетат-иона входят шесть молекул воды. Четыре из них сильно связаны с атомами кислорода его карбонильной группы [15], что, исходя из описанных выше закономерностей комплексообразования в жидкой фазе, можно считать весомым доводом в пользу "кубического" строения комплекса $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_6$.

Структура гексагидрата аниона CH_3CO_2^- такова, что все его молекулы воды способны образовать по одной Н-связи с окружающими молекулами раствора. Если такая возможность реализуется, то присоединившиеся к "кубику" шесть молекул H_2O создадут основу для построения следующего молекулярного слоя. Для завершения этого слоя понадобятся еще четыре молекулы воды, попарно связывающие между собой молекулы основы. В итоге образуется устойчивый (всего на 17% менее прочный, чем ГА $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \times (\text{H}_2\text{O})_6$) замкнутый комплекс, содержащий шестнадцать молекул воды (рис. 4). Он представляет собой "кубик", две пары удаленных от ацетат-иона "граней" которого (лежащие в параллельных плоскостях, задаваемых атомами кислорода группы CO_2) являются основаниями двух пар пятиугольных циклов. Каждая пара циклов, расстояния между атомами кислорода в которых составляют 2,702—2,995 Å (в среднем 2,788 Å), а углы — 102 — 114° , имеет общую сторону. Отметим, что структура следующего максимально компактного и замкнутого ГА с ненапряженными Н-связями фактически однозначно вытекает из струк-

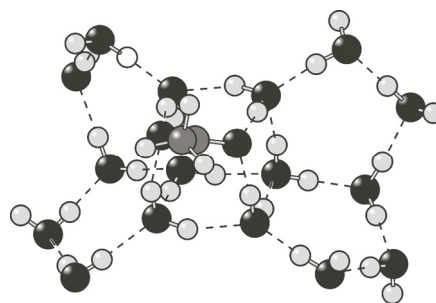


Рис. 4. Строение гидратного комплекса $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_6$

* Выполненный нами расчет (B3LYP/6-31++G(d,p)) показал, что гексагидрат натрия устойчив, энергия его образования составляет 108 ккал/моль, а энергия, приходящаяся на одну молекулу воды ($\Delta E/n$), — 18 ккал/моль.

туры предыдущего комплекса и базируется на ней также в случае растворов $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 1, *a* и *b*) и HF — органический растворитель (см., например, [21—23]).

Поскольку второй изгиб на кривых зависимостей скорости спин-решеточной релаксации ядер ^2H в водных растворах NaCH_3CO_2 имеет место при мольном соотношении компонентов 1:22 [15], естественно предположить, что он обусловлен завершением построения устойчивого гидрата ацетат-иона, имеющего состав 1:16 и строение, изображенное на рис. 4. В пользу такого предположения говорит еще один факт: по взаимному расположению полос именно спектр ГА $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{16}$ оказался самым близким к спектру разбавленного раствора: $\sigma = 0,37\%$ (см. рис. 3, *b*). Среднее отклонение вычисленных частот от измеренных для указанного ГА (2,35 %) также представляется небольшим, в особенности, если учесть, что в растворе столь крупный и сложно организованный комплекс должен деформироваться сильнее, чем компактные глобулы. (Аналогичные параметры для комплекса $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_6$ составляют 0,52 и 2,14 %.) Сделанное предположение неплохо согласуется и с выводами, полученными из спектров диэлектрической релаксации, согласно которым в водных растворах солей карбоновых кислот анионы связаны примерно с 20 молекулами воды [17, 18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге совместного анализа полученных в настоящей работе результатов и данных экспериментов [12, 15] (а также [6—9, 13, 17, 18, 25, 26]) можно предложить следующую непротиворечивую картину гидратации молекулы и аниона уксусной кислоты в жидкой фазе. В растворах $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$, по-видимому, могут существовать два стабильных гидратных комплекса — известный ранее $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ (цикл, $\Delta E/n = 11,64$ ккал/моль) и $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_8$ (глобула в форме "призмы" с пятиугольным основанием, $\Delta E/n = 10,92$ ккал/моль). В растворах $\text{NaCH}_3\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, вероятнее всего, образуются три устойчивых ГА. Первый из них появляется при высоком содержании кислоты (не рассмотренная нами область концентраций), имеет состав 1:2, циклическое строение и максимальную относительную прочность ($\Delta E/n = 18,11$ ккал/моль). Аналогичные ГА являются самыми стабильными в случае гидратации трифторуксусной [9, 11] и трихлоруксусной [6] кислот. Затем образуется гексагидрат аниона $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_6$ ($\Delta E/n = 15,98$ ккал/моль), имеющий форму "кубической" глобулы. Третий стабильный комплекс $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{16}$ ($\Delta E/n = 13,26$ ккал/моль) представляет собой ГА $\text{CH}_3\text{CO}_2^-\times(\text{H}_2\text{O})_6$, "кубик" из молекул воды которого окружен плотным, замкнутым гидратным слоем.

Приведенные данные позволяют отметить ряд особенностей комплексообразования в водных растворах уксусной кислоты и ее натриевой соли:

— каждый из присутствующих в этих растворах гидратов наиболее устойчив в ряду изомеров, содержит ненапряженные Н-связи и характеризуется максимальной плотностью упаковки молекул среди ГА с близкими значениями n ;

— гидраты молекулы CH_3COOH и аниона CH_3CO_2^- , удовлетворяющие этим условиям, при $n = 2$ имеют форму цикла, а при $n = 6$ и 8 — форму глобулы (оба атома кислорода группы COOH (CO_2) образуют по две, а все молекулы воды — по три Н-связи), при этом молекулярные комплексы с $n = 5-7, 9, 10$ и ионные комплексы с $n = 3-5, 7$ — псевдоглобулы;

— формирование ГА с существенно бóльшими значениями n , по-видимому, происходит путем построения на основе глобулы второго слоя из молекул воды;

— таким образом, во всех случаях структура следующего образующегося в растворе гидратного комплекса однозначно вытекает из структуры предыдущего комплекса и базируется на ней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00725).

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. *Karpov G.V., Morozov I.I., Vasiliev E.S., Strokova N.E., Savilov S.V., Lunin V.V.* // Chem. Phys. Lett. – 2013. – **586**. – P. 40.
7. *Фролов Г.М., Шабуров М.А.* Производство уксусной кислоты. – М.: Лесная промышленность, 1978.
8. *Max J.-J., Chapados C.* // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**, N 16. – P. 3324.
9. *Зарахани Н.Г., Лобанова Л.А., Воробьева Н.П.* // Журн. физ. химии. – 1971. – **45**, № 6. – С. 1488.
10. *Майоров В.Д., Либрович Н.Б., Винник М.И.* // Журн. физ. химии. – 1979. – **53**, № 4. – С. 1036.
11. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, Пр. № 2. – С. S237. [J. Struct. Chem. – 2014. – **55**, Appl. N 2. – P. 1409.]
12. *Rudolph W.W., Fischer D., Irmer G.* // Dalton Trans. – 2014. – **43**, N 8. – P. 3174.
13. *Rudolph W.W., Irmer G.* // Spectrochim. Acta A. – 2011. – **79**, N 7. – P. 1483.
14. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 6. – С. 1156. [J. Struct. Chem. – 2015. – **56**, N 6. – P. 1151.]
15. *Чирик В.И., Матвеев В.В., Михайлов В.И., Клыкова Л.М.* // Журн. физ. химии. – 1998. – **72**, № 4. – С. 667.
16. *Вовк М.К., Павлова М.С., Чирик В.И., Воронцова А.А.* // Журн. физ. химии. – 2011. – **85**, № 9. – С. 1715.
17. *Rahman H.M.A., Hefter G., Buchner R.* // J. Phys. Chem. B. – 2012. – **116**, N 1. – P. 314.
18. *Rahman H.M.A., Buchner R.* // J. Mol. Liquids. – 2012. – **176**. – P. 93.
19. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., J.C. Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant, Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision A.02 / Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
20. *Майоров В.Д., Кислина И.С., Тараканова Е.Г.* // Хим. физика. – 2017. – **36**, № 1. – С. 3.
21. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 707. [J. Struct. Chem. – 2008. – **49**, N 4. – P. 679.]
22. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 1. – С. 79. [Russ. Chem. Bull. – 2011. – **60**, N 1. – P. 81.]
23. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 501. [J. Struct. Chem. – 2012. – **53**, N 3. – P. 495.]
24. *Химическая энциклопедия.* – М.: Сов. энциклоп., 1990. – **2**. – С. 22.
25. *Mancinelli R., Botti A., Bruni F., Ricci M.A., Soper A.K.* // J. Phys. Chem. B. – 2007. – **111**, N 48. – P. 13570.
26. *Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Кислина И.С., Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // Хим. физика. – 2016. – **35**, № 5. – С. 36. [Russ. J. Phys. Chem. B. – 2016. – **10**, N 3. – P. 407.]