

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ГЕНЕРИРОВАНИЯ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ**

А. В. Бочарова, А. С. Масалимов, д.х.н.

Карагандинский государственный университет
им. Е. А. Букетова

КеМірТегі мен Судан ST0-3G базисінде эмперикалык; емес эдюпен КеМір кыщылын генерациялаудың механизмi зерттелген. КеМір кыщылының б^арнеше изомерлi формалары болатындыгы, ОН-байланыстыч иiкi ротациясы сонгысының термодинамикалык турақты форма тузуге экелетiдiу керсеттген. Тушндi сездер: КеМір кыш^алылы, квантты-химиялык зерттеулер.

The mechanism of generation of carbonic acid from carbon dioxide and water using non-empiric method in STO-3G basis is investigated. It is shown that the carbonic acid has several isomeric forms, the internal rotation of OH-link leads to formation of thermodynamically stable form of the latter.

Key words: carbonic acid, quantum-chemical investigations.

Известно, что некоторые ОН-кислоты, несмотря на наличие у них всевозможных производных, сами не существуют в свободном состоянии даже в газовой фазе. К их числу относится также и угольная кислота, которая предположительно образуется при действии давления на исходную водно-диоксидную смесь [1,2]. Вместе с тем в последнее время существенно возрос практический интерес к реакционным свойствам данной, наиболее чаще встречающейся в природе реакционной смеси, в связи с разрабатываемыми в Казахстане новыми электроразрядными газофазными технологиями очистки производственных выбросов и восстановления продуктов сгорания [3-5]. Что, в свою очередь, определяет актуальность установления природы электронно-структурных факторов, ответственных за данный эффект в рамках современной теории молекулярных орбиталей [6, 7]. Для решения этой теоретической задачи были использованы неэмпирические методы расчета, имеющиеся в лицензионном квантовохимическом программном пакете Gaussian-2003 (USA), в частности метод *ab-initio* с минимальным базисом ST0-3G в неограниченном Хартри-Фоковском варианте [7].

Интерес к электронно-структурным свойствам угольной кислоты обусловлен также тем, что исходные общеизвестные соединения (карбаминовая кислота, мочевины, гуанидин и др.) принято рассматривать как ее производные [1]. Традиционно формальные химические обозначения многих гидратов, в том числе и диоксида углерода, в виде брутто-формул $H_2O \cdot CO_2$ или $H_2O \cdot CO_2 - H_2O$, уже сами по себе являются красноречивой демонстрацией существующих проблем структурного характера, отсутствия четких взглядов на механизм превращения этих смесей в угольные кислоты с соответствующим пространственным строением. Квантовохимически это означает, что химический процесс превращения комплекса диоксида углерода с молекулой воды в цельную молекулярную структуру угольной кислоты сам по себе требует детальных расчетных исследований.

Рассмотрим наиболее вероятные пространственные структуры бинарных комплексов двух рассматриваемых оксидов, полученные неэмпирическими квантовохимическими методами расчета (рис. 1).

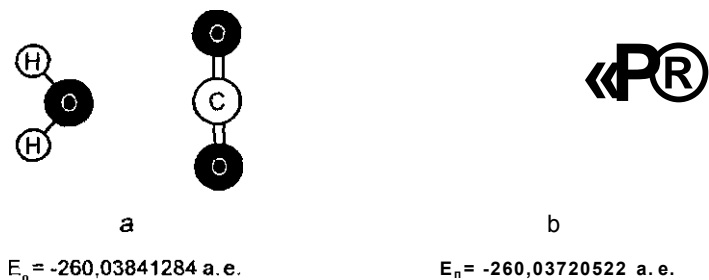
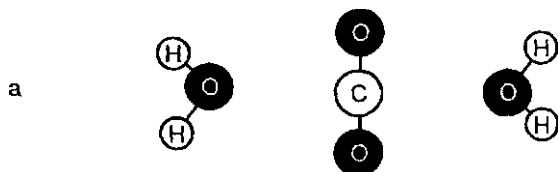


Рис. 1. Геометрические структуры молекулярных комплексов двуокиси углерода и воды, по данным UHF ab-initio расчетов в минимальном базисе

Интересно отметить, что в молекулярном комплексе 1a расстояние между реакционными центрами, т. е. между атомами кислорода молекулы воды и углерода соответствующего диоксида равно $R_{CO} = 2,58 \text{ Д}$. В то время как в комплексе 1b за счет водородной связи (КВС) аналогичное расстояние между атомами водорода молекулы воды и атомом кислорода диоксида углерода составляет меньшую величину $R_{HO} = 2,03 \text{ Д}$. Однако, несмотря на этот очевидный геометрический фактор, из сопоставления значений полных энергий рассмат-

риваемых бинарных комплексов видно, что симметричная молекулярная структура 1a является термодинамически более устойчивой, чем КВС типа 1b на величину $\Delta E = 0,00120764$ а. е., или $3,17$ кДж/моль (рис. 1).

Аналогичные квантовохимические расчеты электронной структуры комплексов диоксида углерода с двумя молекулами воды (рис. 2) показывают, что молекулярные образования типа 2a опять-таки являются термодинамически более устойчивыми, чем КВС типа 2b на величину $\Delta E = 0,00139073$ а. е., т. е. $3,65$ кДж/моль.



$E_{\text{a}} = -335,00706649$ а. е.

$E_{\text{b}} = -335,00567576$ а. е.

Рис. 2. Геометрические структуры комплексов двуокиси углерода с двумя молекулами воды, по данным UHF ab-initio расчетов в минимальном базисе

Рассмотрим геометрические структуры различных изомеров угольной кислоты, полученные указанным квантовохимическим методом расчета с проведением полной оптимизации всех их молекулярных параметров (рис. 3). Из сопоставления величин полных энергий, полученных таким образом геометрических структур, видно, что конфигурация угольной кислоты 3c является энергетически наиболее устойчивой.

Приведенный структурно-энергетический квантовохимический анализ позволяет заключить, что наиболее вероятным реакционным каналом превращения гидрата двуокиси углерода в угольную кислоту является следующий путь:

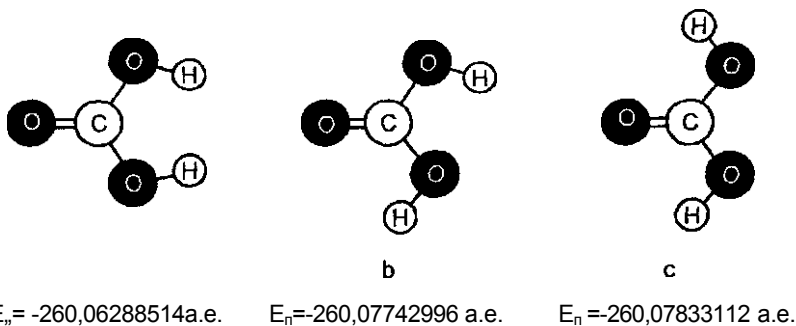


Рис. 3. Геометрические изомеры угольной кислоты, по данным UHF STO-3G расчетов

Данная схема обратимых взаимопревращений между кислотой и гидратом удобна тем, что она позволяет построить квантовохимическую модель реакции, учитывающую синхронность внутрикompлексного перехода реакционных атомов с молекулы воды на молекулу двуокиси углерода с образованием конечного продукта, и обратно. Представлен полученный таким образом профиль поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции превращения гидрата диоксида углерода в угольную кислоту, рассчитанный вышеуказанным квантовохимическим неэмпирическим методом (рис. 5). При этом моделирование реакции $1a \leftrightarrow 3b$ (рис. 4) осуществлялось варьированием расстояния между атомом кислорода молекулы воды и атомом углерода молекулы соответствующего диоксида (R_{CO}), являющихся главными реакционными центрами исследуемой системы. В расчетах также сохранялась компланарность сближения взаимодействующих молекул.

По расчетной потенциальной кривой (рис. 5) можно оценить величину активационного барьера исследуемой реакции, которая получилась равной $E_a = 203,9$ кДж/моль. Тепловой эффект данной экзотермической реакции составил всего лишь величину $\Delta H = 13,3$ кДж/моль. Данный факт можно рассматривать также в качестве показателя относительной нестабильности термодинамической угольной кислоты в газовой фазе. Однако пиктографический анализ потенциальных ям исходных и конечных продуктов реакции на профили ППЭ (рис. 5) показывает, что в результате исследуемого процесса образуется b-форма угольной кислоты (рис. 3). При этом переходному состоянию реакции, образуемому при $R_{CO} = 1,53 \text{ \AA}$ (рис. 6), соответствует следующее структурное образование:

1a

3b

Рис. 4. Наиболее вероятная схема генерирования молекулы уксусной кислоты из соответствующего гидрата диоксида углерода

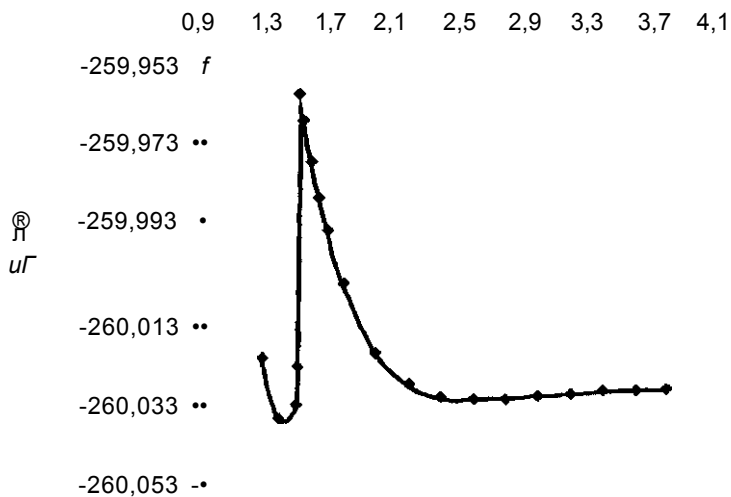


Рис. 5. Профиль ППЭ реакции превращения гидрата диоксида углерода в угольную кислоту по схеме 1a <-> 3b

Образованию молекулы угольной кислоты предшествует сближение диоксидного атома кислорода только с одним атомом водорода молекулы воды (рис. 5). Процесс симметричного сближения водородных атомов молекулы воды с двумя кислородными реакционными центрами диоксида углерода, контролируемый межмолекулярным взаимодействием СО-реакционных центров, как это следует также из наших расчетных данных, является энергетически не выгодным каналом реакции (рис. 4).

Таким образом, можно констатировать, что в результате газофазного взаимодействия молекул воды и двуокиси углерода образуется β -изомер угольной кислоты, тогда как термодинамически более стабильная α -форма этого продукта является результатом поворотной изомерии в последнем. По-видимому, аналогичные электронно-структурные эффекты имеют место и при реакции превращения дигидрата диоксида углерода в соответствующую кислоту. Можно подчеркнуть, что при технологическом моделировании газоразрядных реакций в вышеуказанных высоковольтных искровых генераторах необходимо учитывать захват катодных электронов не только молекулами исходных водно-диоксидоуглеродных смесей, но и соответствующие электродные реакции молекул угольной кислоты, образование которых в реакционной зоне является вполне вероятным.

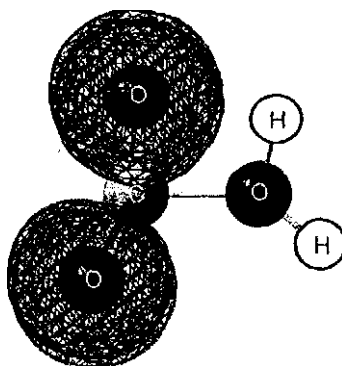


Рис. 6. Электронная структура и ВЗМО переходного комплекса реакции превращения гидрата двуокиси углерода в угольную кислоту

Литература

1. Некрасов Б. В. Основы общей химии. - М.: Химия, 1973. - 431 с.
2. Handbook of Chemistry and Physics, 86th edition CRC Press USA, New-York, 2005. - 677 p.
3. Борисенко А. В. Научные основы и практические аспекты электрохимических процессов в газовой фазе в зоне темного электрического разряда между игольчатым катодом и «жидким» анодом. - Караганда: КарГУ, 2007. - 158 с.

4. *Бочарова А. В., Борисенко А. В.* Квантовохимический подход к проблеме газовых реакций в электрических разрядах // Вестник КарГУ. Сер. «Химия». - 2005. - №4(40). - С. 15-21.

5. *Борисенко А. В., Бочарова А. В.* Квантовохимические исследования реакций электроразрядного углеродообразования в смесях углекислого газа и воды // Вестник КарГУ. Сер. «Химия». - 2007. - № 2 (46). - С. 25-29.

6. *Moore J. H., Spencer N. D.* Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, Institute of Physics, 2001. - 285 p.

7. *Foresmart J. B.* Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods - Gaussian, Inc, 1996. - 300 p.