

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.422.22+66.011.001.57

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

© 2007 А.Г. Рожкова\*, Е.В. Бутырская, М.В. Рожкова, В.А. Шапошник

*Воронежский государственный университет**Статья поступила 10 марта 2006 г.*

Выполнено компьютерное моделирование структуры и ИК спектров систем этиленгликоль—9 молекул воды и этиленгликоль—9 молекул воды— $M^+$ , где  $M^+ = Na^+, K^+$ . Наличие катионов изменяет структуру гидратной оболочки этиленгликоля, что приводит к уменьшению энергии активации самодиффузии этиленгликоля в растворе с добавками солей по сравнению с ее значением в водно-гликолевом растворе.

**Ключевые слова:** гидратация, водный раствор этиленгликоля, водно-солевой раствор этиленгликоля, компьютерное моделирование.

Этиленгликоль (ЭГ) применяют в химической, текстильной, автомобильной, электротехнической промышленности. В процессе его использования образуются сточные воды, сброс которых без предварительного обезвреживания не допускается, так как этиленгликоль является токсичным веществом. В то же время этиленгликоль является ценным органическим соединением, которое имеет смысл извлечь из сточных вод с целью повторного использования. В сточных водах ЭГ содержится в смеси с минеральными солями, которые используются в технологическом процессе в качестве добавок. В работе [1] предложен метод разделения солей щелочных металлов и этиленгликоля диализом через ионообменные мембраны. Для исключения ионного обмена мембраны находились в ионной форме одного из ионов соли, отделяемой от неэлектролита. В этом случае перенос ионов электролита через мембрану, особенно при низких его концентрациях, исключается за счет возникновения потенциала Доннана, а перенос неэлектролита возможен.

В [1] показано, что присутствие солей щелочных металлов в разделяемом растворе в концентрации 0,01 моль/л увеличивает скорость переноса ЭГ через ионообменные мембраны по сравнению со скоростью его переноса из гликолевого раствора в 1,6—2,1 раза. Мембраны ведут себя практически как идеально селективные: переноса минеральных солей через них не наблюдается, коэффициент разделения равен бесконечности.

При большем содержании солей щелочных металлов (0,02—0,30 моль/л) мембраны МК-40 и МА-41 также пропускают в большей степени неэлектролит, чем электролит, коэффициент разделения больше 200. При концентрации электролита 0,40 моль/л коэффициент разделения снижается до 40, но все-таки остается достаточно хорошим, чтобы можно было использовать метод разделения ЭГ и электролитов диализом через ионообменные мембраны в практических целях.

В настоящей работе для объяснения этого явления выполнено компьютерное моделирование структуры репрезентативного фрагмента водно-гликолевого и водно-солевого раствора ЭГ. Показано, что присутствие ионов щелочных металлов ( $Na^+, K^+$ ) уменьшает энергию активации самодиффузии этиленгликоля по сравнению с ее значением в водно-гликолевом растворе.

**Экспериментальная часть.** В качестве элементарного звена водно-гликолевого раствора была выбрана система этиленгликоль—9 молекул воды. На первом этапе была проведена оп-

---

\* E-mail: rozkova\_ann@mail.ru

тимизация молекулы этиленгликоля в *g01i*-форме, так как из литературных данных известно, что ЭГ в инертной среде находится практически нацело в *g01i*-форме [2]. Добавление молекул воды к оптимизированной структуре ЭГ проводили постепенно по 1 молекуле, начиная с их присоединения к группам ОН ЭГ. Такой подход соответствует случаю, когда ЭГ в *g01i*-форме добавляется в воду. Сначала формировалась первая гидратная сфера ЭГ, заполнение которой заканчивали, когда добавленная молекула воды в результате оптимизации выходила из первой сферы, что соответствовало началу формирования второй сферы. Молекулы воды в последующей начальной структуре присоединялись к молекулам воды структуры, полученной на предыдущем шаге. Группы  $\text{CH}_2$  ЭГ являются гидрофобными и не образуют водородных связей с молекулами воды. Добавление молекул воды прекращали, когда это переставало влиять на частоты валентных колебаний группы ОН ЭГ, значение которых определяет энергию водородной связи ЭГ с молекулами воды. Для изучения гидратной структуры ЭГ в водно-солевом растворе было учтено, что при малой концентрации соли катион и анион находятся далеко друг от друга, и на первом этапе рассмотрены системы этиленгликоль—9 молекул воды— $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ). При этом в начальной структуре катион добавлялся к молекуле воды второй гидратной сферы ЭГ оптимизированной структуры этиленгликоль—9 молекул воды, поскольку целью работы было изучение водно-солевых растворов ЭГ с малой концентрацией соли, и нахождение катиона непосредственно около молекулы ЭГ маловероятно. Оптимизация структур этиленгликоль—9 молекул воды и этиленгликоль—9 молекул воды— $\text{Na}^+$  проведена с помощью программы GAUSSIAN-03 в базисе 6-31G методом функционала плотности B3LYP. При этом использовали 262 базисные функции и 512 примитивных гауссианов. Оптимизация структуры этиленгликоль—9 молекул воды— $\text{K}^+$  проведена с помощью программы GAUSSIAN-03 в базисе 3-21G методом Хартри-Фока с использованием 182 базисных функций и 306 примитивных гауссианов. Заметим, что сопоставление результатов неэмпирических расчетов, выполненных разными методами в разных базисах, является некорректным. Однако целью работы являлась оценка энергии водородной связи между ЭГ и молекулами воды, которую вычисляли исходя из рассчитанных частот ИК спектров исследованных структур. Для определения этих частот применяли масштабирующие множители, рекомендованные разработчиками программы GAUSSIAN и индивидуальные для каждого метода и каждого базиса. Эти множители учитывают разную величину ошибки при использовании различных квантовохимических уровней расчета и делают сравнение результатов расчета правомерным [3].

Различный квантовохимический уровень описания исследуемых систем обусловлен тем, что атом калия является многоэлектронным и для оптимизации структур, включающих этот атом, "хороший" базис 6-31G не применим. При выборе метода и базиса для каждой системы мы руководствовались соображениями получить максимально хорошую оптимизированную структуру при приемлемом времени расчета.

Для всех структур выполняли проверку соответствия оптимизированной структуры локальному минимуму, заключающуюся в отсутствии мнимых частот в рассчитанном ИК спектре.

Визуализация оптимизированных структур рассчитанных систем представлена на рис. 1 и 2. Расстояния между атомами и ионами в оптимизированных структурах представлены в табл. 1 и 2.

**Анализ результатов.** Длины связей  $\text{C—C}$ ,  $\text{C—N}$  и  $\text{O—H}$  в молекуле ЭГ в оптимизированных структурах получились равными 1,528, 1,096, 0,993 Å соответственно, что близко к экспериментальным данным [4].

Расстояния между атомами в оптимизированной структуре этиленгликоль—9 молекул воды, характеризующие гидратацию этиленгликоля, приведены в табл. 1. Данные таблицы и рис. 1, на котором представлена оптимизированная структура системы этиленгликоль—9 молекул воды, показывают, что каждая группа ОН ЭГ гидратирована и образует водородные связи с двумя молекулами воды, кроме того молекулы воды образуют водородные связи между собой. Расположение молекул воды относительно друг друга и групп ОН этиленгликоля такое, что связи  $\text{O—H}\cdots\text{O}$  близки к линейным. Длины водородных связей между ОН группой ЭГ и молекулами воды равны в среднем 2,782 Å, что несколько больше, чем длины водородных

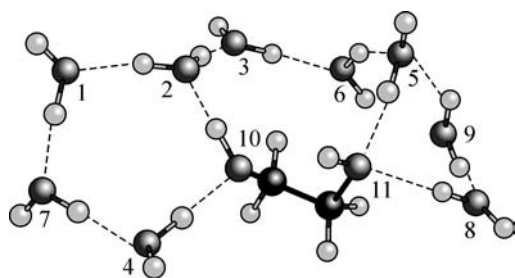


Рис. 1. Оптимизированная структура системы этиленгликоль—9 молекул воды. Цифрами обозначены атомы кислорода

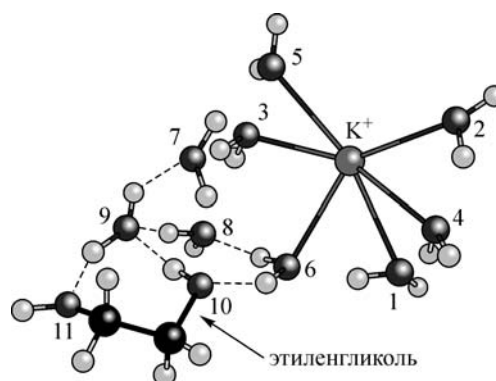


Рис. 2. Оптимизированная структура системы этиленгликоль—9 молекул воды—K<sup>+</sup>. Цифрами обозначены атомы кислорода

связей, образующихся между молекулами воды 2,707. Это говорит о том, что этиленгликоль, являясь крупной молекулой, разрушает структуру воды, подобно ионам с отрицательным типом гидратации.

При добавлении в систему катионов Na<sup>+</sup> (K<sup>+</sup>) структура существенно меняется (см. рис. 2). Катионы натрия (калия) образуют из имеющихся молекул воды первую гидратную оболочку (6 молекул). Это приводит к тому, что водородная связь между группой ОН ЭГ и ближайшими молекулами воды несколько ослабляется вследствие того, что этиленгликоль является крупной

Т а б л и ц а 1

Длины водородных связей О...О (Å) в оптимизированной структуре этиленгликоль—9 молекул воды, характеризующие гидратацию и внутримолекулярную водородную связь в этиленгликоле

Н-связь	Расстояние	Н-связь	Расстояние	Н-связь	Расстояние	Н-связь	Расстояние
O <sub>(11)</sub> ...O <sub>(8)</sub>	2,771	O <sub>(6)</sub> ...O <sub>(3)</sub>	2,642	O <sub>(10)</sub> ...O <sub>(4)</sub>	2,726	O <sub>(1)</sub> ...O <sub>(7)</sub>	2,707
O <sub>(11)</sub> ...O <sub>(5)</sub>	3,009	O <sub>(3)</sub> ...O <sub>(2)</sub>	2,675	O <sub>(8)</sub> ...O <sub>(9)</sub>	2,755	O <sub>(7)</sub> ...O <sub>(4)</sub>	2,718
O <sub>(10)</sub> ...O <sub>(2)</sub>	2,623	O <sub>(2)</sub> ...O <sub>(1)</sub>	2,696	O <sub>(5)</sub> ...O <sub>(6)</sub>	2,755	O <sub>(10)</sub> ...O <sub>(11)</sub>	2,661

Т а б л и ц а 2

Расстояния между атомами и ионами (Å) в оптимизированной структуре этиленгликоль—9 молекул воды—M<sup>+</sup> (M<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), характеризующие гидратацию ЭГ и катионов

Расстояние катион—кислород первой сферы				Длина водородной связи, характеризующей гидратацию ЭГ	
Структура	Расстояние	Структура	Расстояние	Н-связь	Расстояние
M <sup>+</sup> —O <sub>(1)</sub>	2,287 <sup>1</sup> 2,908 <sup>2</sup>	M <sup>+</sup> —O <sub>(4)</sub>	2,518 <sup>1</sup> 2,819 <sup>2</sup>	O <sub>(11)</sub> ...O <sub>(9)</sub>	2,740 <sup>1</sup> 2,648 <sup>2</sup>
M <sup>+</sup> —O <sub>(2)</sub>	2,406 <sup>1</sup> 2,562 <sup>2</sup>	M <sup>+</sup> —O <sub>(5)</sub>	3,292 <sup>1</sup> 2,839 <sup>2</sup>	O <sub>(10)</sub> ...O <sub>(6)</sub>	2,793 <sup>1</sup> 2,715 <sup>2</sup>
M <sup>+</sup> —O <sub>(3)</sub>	2,362 <sup>1</sup> 2,748 <sup>2</sup>	M <sup>+</sup> —O <sub>(6)</sub>	2,328 <sup>1</sup> 2,865 <sup>2</sup>	O <sub>(10)</sub> ...O <sub>(9)</sub>	2,650 <sup>1</sup> 2,663 <sup>2</sup>
				O <sub>(10)</sub> ...O <sub>(7)</sub>	2,778 <sup>1</sup> 2,777 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Na<sup>+</sup>-форма.

<sup>2</sup> K<sup>+</sup>-форма.

молекулой, а катион оказывает ориентирующее действие на молекулы воды. Происходит искажение связи  $O-H\cdots O$  ( $O-H$  относится к ЭГ), она не является линейной, среднее значение угла  $O-H\cdots O$  для структуры с  $Na^+$  составляет  $150-165^\circ$ , а для структуры с  $K^+$  —  $145-160^\circ$ . Это говорит о том, что катион калия сильнее разрушает структуру воды, чем катион натрия, что соответствует отрицательному типу гидратации  $K^+$  и положительному типу гидратации  $Na^+$ . Расстояния между атомами и ионами в оптимизированных структурах, характеризующие гидратацию ЭГ и катионов, приведены в табл. 2. Во всех рассчитанных структурах ЭГ находится в *gosh*-форме, что соответствует выводам, полученным в работах [5—8].

Для элементарного транспортного акта этиленгликоля необходимо разорвать водородную связь между ЭГ и водой, энергия разрыва самой слабой из этих водородных связей может быть принята за энергию активации самодиффузии ЭГ в водном (водно-солевом растворе). Проведен сравнительный анализ энергии водородных связей между ЭГ и молекулами воды в рассчитанных структурах. Расчет энергии водородных связей проводили по формуле:

$$\varepsilon_H = 62,5 \frac{\Delta\nu}{\nu_{OH}^{OH}} \left( \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right), \quad (1)$$

где  $\Delta\nu$  — смещение частоты валентного ОН колебания связанного водородной связью относительно частоты колебания ОН  $\nu_{OH}^{OH}$  свободной молекулы воды. Для применения этой формулы с использованием программы GAUSSIAN-03 были рассчитаны ИК спектры всех исследуемых структур. Энергии самых слабых водородных связей между ЭГ и молекулами воды (энергии активации самодиффузии ЭГ) получились равными: 4,25 ккал/моль для структуры системы ЭГ—9 молекул воды, 3,76 ккал/моль для структуры системы ЭГ—9 молекул воды— $Na^+$ , 3,43 ккал/моль для структуры ЭГ—9 молекул воды— $K^+$ .

Как показал расчет, при введении в структуру катионов щелочных металлов энергия водородной связи, образующейся между этиленгликолем и молекулами воды, снижается, причем для калиевой формы это снижение больше, чем для натриевой формы. Это полуколичественно объясняет увеличение подвижности ЭГ в водно-солевых растворах по сравнению с чистой водой, причем для  $K^+$ -формы подвижность больше, чем для  $Na^+$ -формы. Транспорт ЭГ в ионообменных системах также можно представить как последовательность образования и разрыва водородных связей между ЭГ и молекулами воды. Наличие ионов в ионообменнике ослабляет эту связь и увеличивает скорость переноса ЭГ через ионообменник.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рожкова М.В., Боев Ю.Ю., Образцов А.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2001. — Т. 1, Вып. 5. — С. 898 — 902.
2. Архипенко Н.В., Куйко С.М. // Журн. физ. химии. — 2005. — 79, № 2. — С. 374 — 376.
3. Foresman J.B., Frisch A. // Pittsburgh: Gaussian Inc., 1995.
4. Проновский И.Г., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Г. Краткий справочник по химии. — Киев: Наукова думка, 1987.
5. Podo F., Nemethy G. // Mol. Phys. — 1974. — 27, N 2. — P. 521 — 523.
6. Харитонов Ю.Я., Киреева И.К., Горячев А.Н. // Координац. химия. — 1975. — 1, № 8. — С. 1118 — 1133.
7. Королевич М.В., Сивчик В.В., Матвеева М.А. // Журн. прикл. спектроскоп. — 1987. — 46, № 4. — С. 620 — 624.
8. Родникова М.Н., Носова Т.А., Маркова В.Г., Дудникова К.Т. // Докл. АН — 1992. — 327, № 1. — С. 96 — 99.