

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ НА ГИДРАТАЦИЮ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, М.В. Рожкова, В.А. Шапошник

*Воронежский государственный университет*

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.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди неводных растворителей особую группу составляют бифункциональные вещества, простейшим представителем которых является этиленгликоль (ЭГ). Наличие в его молекуле двух одинаковых полярных групп обуславливает широкий спектр его физико-химических свойств и связанных с этим областей применения. ЭГ применяют в химической, текстильной, автомобильной, электротехнической промышленности; 41-45% мирового производства ЭГ используется для получения синтетических полиэфирных волокон и пленок, примерно 40% – в производстве антифризов. В процессе производства образуются сточные воды, в которых этиленгликоль содержится в смеси с минеральными солями. Этиленгликоль является ценным органическим веществом, которое имеет смысл извлечь из сточных вод с целью повторного использования. 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. 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 –  $M^+$  ( $M=Na, K$ ). Оптимизация структур этиленгликоль + 9 молекул воды и этиленгликоль – 9 молекул воды –  $Na^+$  проведена с помощью программы GAUSSIAN03 в базисе 6-31G методом функционала плотности B3LYP. При этом исполь-

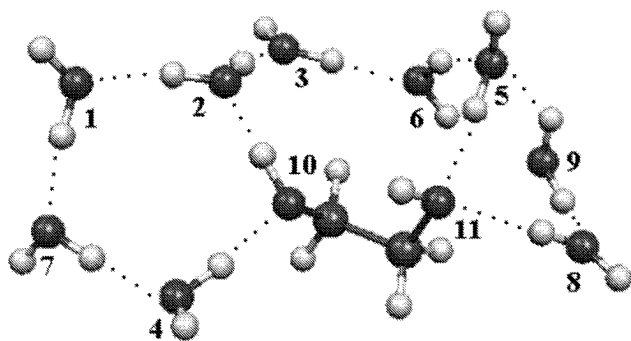


Рис. 1. Оптимизированная структура системы этиленгликоль – 9 молекул воды. Цифрами обозначены атомы кислорода

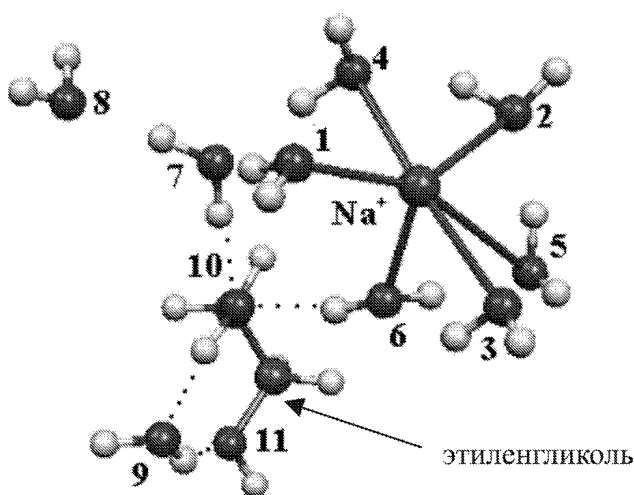


Рис. 2. Оптимизированная структура системы этиленгликоль – 9 молекул воды – Na<sup>+</sup>. Цифрами обозначены атомы кислорода

зовалось 262 базисные функции и 512 примитивных гауссианов. Оптимизация структуры этиленгликоль – 9 молекул воды – K<sup>+</sup> проведена с помощью программы GAUSSIAN03 в базисе 3-21G методом Хартри Фока с использованием 182 базисных функций и 306 примитивных гауссианов. Визуализация оптимизированных структур рас-

считанных систем представлена на рис. 1 и 2. Расстояния между атомами и ионами в оптимизированных структурах представлены в таблицах 1-2.

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Длины С–С, С–Н и О–Н связей в молекуле ЭГ в оптимизированных структурах получились равными 1.528, 1.096, 0.993 соответственно, что близко к экспериментальным данным [2].

Расстояния между атомами в оптимизированной структуре этиленгликоль – 9 молекул воды, характеризующие гидратацию этиленгликоля, приведены в таблице 1. Данные таблицы 1 и рисунок 1, на котором представлена оптимизированная структура системы этиленгликоль – 9 молекул воды показывает, что каждая ОН группа 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 ОН групп этиленгликоля такое, что связи О–Н...О близки к линейным. Длины водородных связей между ОН группой ЭГ и молекулами воды равны в среднем 2.782, что несколько больше, чем длины водородных 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, рис.2. Катионы натрия (калия) образуют из имеющихся молекул воды первую гидратную оболочку (6 молекул). Это приводит к тому, что водородная связь между ОН группой ЭГ и ближайшими молекулами воды несколько ослабляется вследствие того, что этиленгликоль является крупной молекулой, а катион оказывает ориентирующее действие на молекулы воды. Происходит искажение связи О–Н...О (О–Н относится к ЭГ), она не является линейной, среднее значение угла О–Н...О для структуры с Na<sup>+</sup>

Таблица 1.

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

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>(11)</sub> ... O <sub>(5)</sub>	3.009	O <sub>(3)</sub> ... O <sub>(2)</sub>	2.675
O <sub>(10)</sub> ... O <sub>(2)</sub>	2.623	O <sub>(2)</sub> ... O <sub>(1)</sub>	2.696
O <sub>(10)</sub> ... O <sub>(4)</sub>	2.726	O <sub>(1)</sub> ... O <sub>(7)</sub>	2.707
O <sub>(8)</sub> ... O <sub>(9)</sub>	2.755	O <sub>(7)</sub> ... O <sub>(4)</sub>	2.718
O <sub>(5)</sub> ... O <sub>(6)</sub>	2.755	O <sub>(10)</sub> ... O <sub>(11)</sub>	2.661

Расстояния между атомами и ионами в оптимизированной структуре этиленгликоль – 9 молекул воды –  $M^+$  ( $M^+ = Na^+, K^+$ ), характеризующие гидратацию ЭГ и катионов

Расстояние катион – кислород первой сферы		Длины водородных связей, характеризующие гидратацию этиленгликоля	
структура	расстояние	H – связь	расстояние
$M^+ - O_{(1)}$	2.287 <sup>1</sup>	$O_{(11)} \cdots O_{(9)}$	2.740 <sup>1</sup>
	2.908 <sup>2</sup>		2.648 <sup>2</sup>
$M^+ - O_{(2)}$	2.406 <sup>1</sup>	$O_{(10)} \cdots O_{(6)}$	2.793 <sup>1</sup>
	2.562 <sup>2</sup>		2.715 <sup>2</sup>
$M^+ - O_{(3)}$	2.362 <sup>1</sup>	$O_{(10)} \cdots O_{(9)}$	2.650 <sup>1</sup>
	2.748 <sup>2</sup>		2.663 <sup>2</sup>
$M^+ - O_{(4)}$	2.518 <sup>1</sup>	$O_{(10)} \cdots O_{(7)}$	2.778 <sup>1</sup>
	2.819 <sup>2</sup>		2.777 <sup>2</sup>
$M^+ - O_{(5)}$	3.292 <sup>1</sup>		
	2.839 <sup>2</sup>		
$M^+ - O_{(6)}$	2.328 <sup>1</sup>		
	2.865 <sup>2</sup>		

1 –  $Na^+$  – форма, 2 –  $K^+$  – форма

составляет 150° – 165°, а для структуры с  $K^+$  145° – 160°. 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 таблице 2. Во всех рассчитанных структурах ЭГ находится в гош-форме, что соответствует выводам, полученным в работах [3 – 7].

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 энергий водородных связей между ЭГ и молекулами воды в рассчитанных структурах. Расчет энергий водородных связей проводился по формуле:

$$\epsilon_H = 62,5 \frac{\Delta \nu}{\nu_0^{OH}} \left( \frac{\hat{e} \hat{e} \hat{a} \hat{e}}{\hat{i} \hat{i} \hat{e} \hat{u}} \right), \quad (1)$$

где  $\Delta \nu$  – смещение частоты валентного OH колебания связанного водородной связью относительно частоты OH колебания  $\nu_0^{OH}$  свободной молекулы воды. Для применения этой формулы с использованием программы GAUSSIAN03 были рассчитаны ИК спектры всех рассчитанных структур. Энергии самых слабых водородных связей между ЭГ и молекулами воды (энергии активации самодиффузии ЭГ) получились равными: 1) 4.25 ккал/моль для

структуры системы ЭГ – 9 молекул воды, 2) 3.76 ккал/моль для структуры системы ЭГ – 9 молекул воды –  $Na^+$ , 3) 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.
2. Проновский И.Г., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Г. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987.
3. Архипенко Н.В, Куйко С.М. // Журн. физ. химии. 2005, Т.79, №2. С.374.
4. Franca Podo, George Nemethy. // Mol. Phys. 1974. V.27. №2. P.521.

*ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ НА ГИДРАТАЦИЮ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО...*

5. Харитонов Ю.Я., Киреева И.К., Горячев А.Н.  
// Координац. химия. 1975. Т.1. №8. С. 1118.

6. Королевич М.В., Сивчук В.В., Матвеева М.А. /  
/Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. №4. С. 620.

7. Родникова М.Н., Носова Т.А., Маркова В.Г.,  
Дудникова К.Т. // Докл. АН 1992. Т. 327. №1. С. 96.