

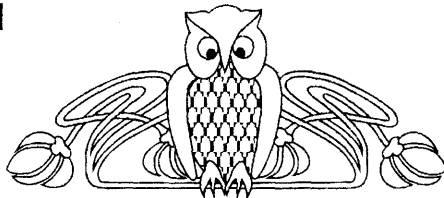


УДК 541.6

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ВОДА – ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: MushtakovaSP@info.sgu.ru



Проведен квантовохимический расчет характеристик молекул алифатических спиртов и воды, а также их соединений. Показано, что эти вещества представляют собой сильноассоциированные жидкости определенной структуры. Рассмотрено строение водно-спиртовых ассоциатов с различным соотношением компонентов. Обнаружена корреляция свойств в зависимости от длины углеводородного радикала.

Установлены линейные зависимости растворимости йода в спиртах от максимумов межслойных расстояний. Уравнения прямых использованы для теоретической оценки растворимости йода в алифатических спиртах.

A Quantum-Chemical Investigation of Water – Monatomic Alcohols System

Y.B. Monahova, S.P. Mushtakova

A quantum-chemical calculation of characteristics of aliphatic alcohols and water molecules as well as their compounds is carried out. It's shown that these substances are the strongly associated liquids of definite structure. The structure of water-alcohol associates with different ratios of components is considered. The correlation of properties depending on the length of hydrocarbon radical is revealed. The linear dependence of iodine solubility on maximums of interlayer distance is established. The straight-line equations are used for theoretical estimation of iodine solubility in aliphatic alcohols.

К настоящему времени накоплено достаточно сведений о свойствах разнообразных растворителей и растворов. Одними из наиболее изученных являются водные растворы одноатомных спиртов [1–4].

Индивидуальные спирты и вода представляют собой типичные ассоциированные жидкости, в которых практически все ОН-группы молекул соединены межмолекулярными водородными связями. Известно, что алифатические спирты растворяются в воде в значительных количествах, благодаря образованию прочных водородных связей с ее молекулами. Представляет интерес выяснить, каким образом разрушается сетка водородных связей, составляющая основу структуры жидкой воды, в условиях конкуренции за эти связи между молекулами воды и спиртов.

Исследования показывают, что при добавлении определенных количеств спирта к воде наблюдается стабилизация раствора, которая обуславливается в основном ассо-

циацией частиц, а также переходом менее упорядоченных структур в более упорядоченные. **Целью работы** явилось квантовохимическое и экспериментальное исследование структуры водно-спиртовых растворов, а также изучение ее влияния на взаимодействие алифатических спиртов с йодом.

Все квантовохимические расчеты выполнены для модельных систем методами *ab initio* и DFT, а также различными полуэмпирическими всевалентными методами. Полуэмпирический метод PM3 наиболее точно соответствовал экспериментальным данным, поэтому все последующие расчеты были выполнены именно этим методом.

Строение водно-спиртовых растворов в значительной мере определяется структурой воды и спиртов, а также особенностями взаимодействия между компонентами в растворе. Целесообразно рассмотреть строение молекул воды и спиртов, распределение в них электронной плотности, а также структуру этих жидкостей.

В молекуле воды электрические заряды расположены в вершинах тетраэдра, что связано с распределением электронной плотности на четырех гибридных sp^3 орбиталях. В молекулах спиртов атомы углерода находятся в состоянии sp^3 гибридизации. Атом кислорода обладает двумя неподеленными электронными парами, что обуславливает возможность образования межмолекулярных связей. В табл.1 представлены основные расчетные характеристики молекул воды и спиртов с различной длиной углеводородного радикала, показана значительная полярность исследуемых объектов и тетраэдрическое окружение атомов кислорода и углерода.

Жидкая вода характеризуется значительными силами межмолекулярного взаимодействия, приводящего к ассоциации и особой структуре. Каждая молекула воды соединена тремя водородными связями с соседними молекулами, как показано на рис. 1.



Таблица 1

Основные характеристики молекул алифатических спиртов и воды (метод РМ3)

Вещество Свойство	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-C ₃ H ₇ OH	изо-C ₃ H ₇ OH	n-C ₄ H ₉ OH	Трет-C ₄ H ₉ OH
l (O–H), Å	0,951	0,949	0,947	0,947	0,948	0,947	0,948
l (C–O), Å		1,395	1,410	1,409	1,417	1,409	1,424
∠ COH (∠ HOH)	107,7	107,5	106,6	106,5	106,6	106,5	106,4
q(O)	–0,359	–0,309	–0,312	–0,311	–0,312	–0,311	–0,307
q(H)	0,179	0,181	0,183	0,184	0,185	0,184	0,185
μ, Д	1,739	1,487	1,449	1,425	1,526	1,417	1,539
ΔH _{обр} , ккал/моль	–53,5	–52,0	–57,0	–62,4	–64,1	–67,7	–71,5
–E _{полн} , ккал/моль	7493	10934	14382	17831	17833	21279	21283
УФ λ, нм	124	229	209	195	189	189	180

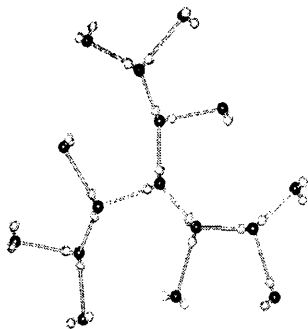


Рис.1. Структура жидкой воды

Нами был проведен расчет такой структуры (табл.2). По данным рентгенографических исследований [2], максимальные концентрации молекул относительно выбранной центральной молекулы существуют приблизительно на расстояниях 2,80; 4,56; 6,62 Å, что хорошо согласуется с тетраэдральной конфигурацией жидкой воды и с результатами расчетов. Энергия водородной связи (5 ккал/моль) сопоставима с известными литературными данными [1].

Таблица 2

Основные характеристики структуры жидкой воды

Основные показатели	Расчет (метод РМ3)	Данные работы [2]
1-й слой R, Å	2,73	2,80
2-й слой R, Å	4,54	4,56
3-й слой R, Å	6,66	6,62
μ, Д	1,409	–
ΔH _{обр} , ккал/моль	–935,1	–
–E _{полн} , ккал/моль	119963	–
УФ λ, нм	130 124	126 124
E _{св} , ккал/моль	5	4,5

На основании исследования жидких одноатомных спиртов установлено, что молекулы спирта ассоциированы за счет водородных связей в цепочки с неплоским расположением атомов (рис.2). Основные характеристики таких систем для спиртов с различной длиной углеводородного радикала даны в табл.3. Из полученных данных следует, что длина межмолекулярной связи составляет

Таблица 3

Основные параметры цепочечных ассоциатов одноатомных спиртов (метод РМ3)

Свойство R	–CH ₃	–C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	трет-C ₄ H ₉
l (O–H), Å	2,727	2,757	2,640	2,727	2,736	2,746
∠ H–O–R	93,6	92,4	106,2	91,8	94,1	89,7
∠ R–O–H	107,7	106,9	106,7	106,3	106,7	107,5
μ, Д	4,611	5,665	5,788	3,006	5,563	5,139
ΔH _{обр} , ккал/моль	–214,7	–236,8	–256,7	–271,2	–282,1	–300,4
–E _{полн} , ккал/моль	43744	57539	71331	71346	85129	85147
УФ λ, нм	205	186	182	175	168	165
E _{св} , ккал/моль	2	2	2	4	3	4

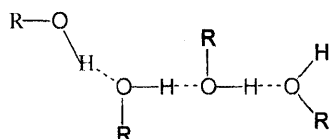
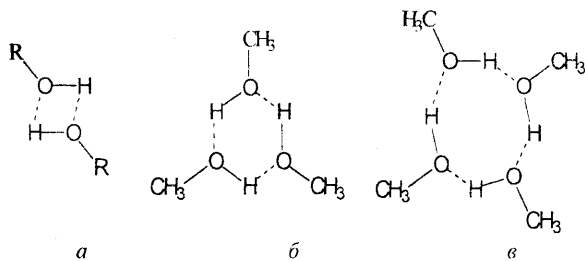


Рис.2. Модель строения цепочки молекул одноатомного спирта

2,6–2,8 Å, при образовании водородных связей происходит увеличение дипольного момента по сравнению с индивидуальными молекулами спирта, энергия водородной связи составляет 2–4 ккал/моль, что меньше соответствующего значения для жидкой воды.

Кроме цепочечных одноатомные спирты могут образовывать циклические ассоциаты: циклические тримеры и тетрамеры для метанола и димеры для других спиртов (рис.3).

Рис.3. Циклические ассоциаты одноатомных спиртов:
а – димер; б – тример; в – тетрамер

Нами проведено квантовохимическое исследование таких структур. Как следует из данных табл. 4, 5, циклические ассоциаты являются неустойчивыми структурами с небольшими значениями дипольных моментов и энергий водородных связей.

Таблица 4

Основные параметры циклических димеров одноатомных спиртов (см. рис. 3, а)

Свойство \ R	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	трет- C ₄ H ₉
l(O...H), Å	2,734	2,726	2,726	2,782	2,721	2,852
∠R-O...H	91,2	91,6	91,8	99,9	92,0	101,8
∠H...O-H	67,4	67,8	67,4	58,0	68,1	56,6
μ, Д	0,016	0,005	0,008	0,605	0,005	0,058
ΔH _{обр} , ккал/моль	-105,4	-115,6	-126,4	-130,1	-137,2	-145,0
-E _{полн} , ккал/моль	21870	28767	35664	35667	42561	42568
E _{св} , ккал/моль	1	2	1	1	2	1

Таблица 5

Характеристики циклических ассоциатов для метанола

Структура	Рис. 3, б	Рис. 3, в
l(O...H), Å	2,585	2,513
∠H-O...H	107,0	117,6
∠O...H-O	141,8	145,6
μ, Д	0,788	0,008
ΔH _{обр} , ккал/моль	-161,2	-218,2
-E _{полн} , ккал/моль	32808	43748
УФ λ, нм	196	188
E _{св} , ккал/моль	2	3

Жидкая вода состоит из областей определенного строения, называемых глобулами. При добавлении спирта сначала заполняются пустоты между глобулами, что приводит к их стабилизации, а затем молекулы спирта начинают конкурировать за водородные связи внутри глобул. При концентрациях спирта

больше 30 мас.% происходит разрушение структуры воды [3–4]. При этом гидрофильные группы спиртов могут замещать молекулы воды в локальных образованиях. Исходя из этого, нами была предложена одна из возможных структур водно-спиртовых растворов и проведен расчет такой структуры для различных спиртов (рис. 4, табл.6).

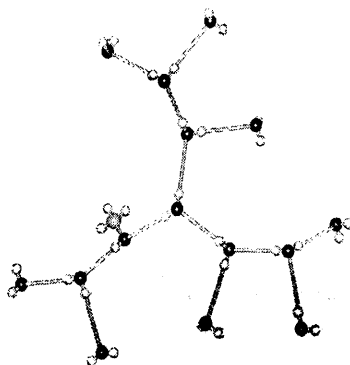


Рис.4. Структура водно-метанольного ассоциата



Таблица 6

Основные характеристики структуры водно-спиртовых ассоциатов

Свойство \ R	-CH ₃	-C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	трет- C ₄ H ₉
1-й слой R, Å	2,65	2,72	2,73	2,64	2,90	2,81
2-й слой R, Å	4,24	4,69	4,77	4,83	4,81	4,82
3-й слой R, Å	6,34	6,58	6,76	6,88	6,81	6,86
μ, Д	1,672	0,874	1,916	3,547	1,087	2,118
ΔH _{обр.} , ккал/моль	-853,2	-872,0	-865,2	-873,7	-881,1	-893,0
-E _{полн.} , ккал/моль	115885	119347	122783	122792	126242	126254
УФ λ, нм	183	171	167	167	166	156
E _{св.} , ккал/моль	3	4	3	4	4	4

Особенно легко в структуру воды внедряются небольшие по размеру молекулы метанола, которые, попадая в локальные молекулярные образования, сохраняют пространственное расположение молекул воды. Это подтверждает тот факт, что (по данным расчета) при добавлении метилового спирта к воде наблюдается уменьшение межслойных расстояний по сравнению с теми же значениями для воды. С возрастанием алкильного радикала происходит постепенное увеличение межслойных расстояний, что доказывает разрушающее воздействие более объемных молекул спирта, которое сопровождается более существенными перестройками пространственного расположения молекул в локальных образованиях воды.

На рис.5 приведены карты распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) молекул воды и метилового спирта, которые визуализируют неподеленные электронные пары атомов кислорода и области положительного заряда. При образовании водородных связей область отрицательного потенциала на атомах кислорода уменьшается или исчезает совсем, что также подтверждает наличие сильного взаимодействия между молекулами.

Для экспериментального доказательства разрушения спиртами структуры воды были сняты спектры водных растворов пропилового и изопропилового спиртов в УФ-диапазоне. Максимум поглощения индивидуальных спиртов находится при $\lambda = 215\text{--}220$ нм. При

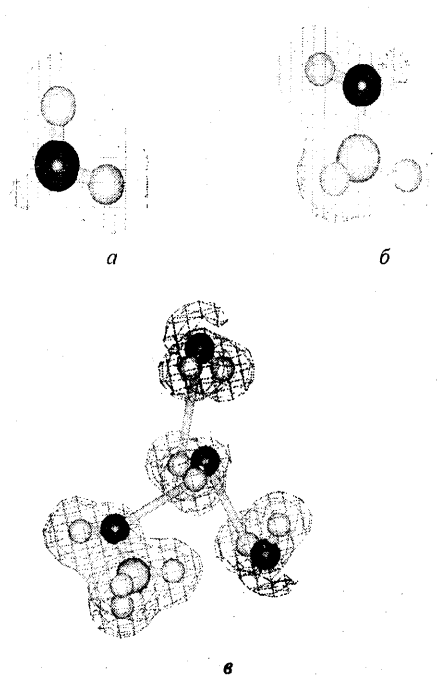


Рис.5. МЭСП молекул метилового спирта (а), воды (б) и водно-спиртового ассоциата (в)

постепенном увеличении содержания воды наблюдается гипсохромный сдвиг сначала до $\lambda = 202\text{--}206$ нм, а затем в область вакуумного УФ.

Также была исследована система *пропанол-1* – вода – йод, в спектрах были обнаружены максимумы поглощения при $\lambda = 287$ нм и $\lambda = 361$ нм, интенсивность которых возрастала при увеличении концентрации йода. Эти полосы были отнесены к полосам переноса заряда в комплексах *пропанол-йод* и *вода-йод*.



Экспериментальные данные подтверждены квантовохимическим расчетом УФ спектров водно-спиртовых систем с различным содержанием компонентов (табл. 7).

Расчеты показывают, что в УФ-спектрах водно-спиртовых растворов с возрастанием концентрации спирта наблюдается постепенный переход от тетраэдрической структуры воды к линейной, характерной для спиртов.

На практике при работе со спиртами невозможно добиться полного отсутствия в них воды вследствие образования азеотропных смесей. Присутствие небольших количеств воды будет оказывать влияние на различные свойства спиртов. Мы оценили это влияние на примере растворимости йода в алифатических спиртах. Как известно, она связана с возникновением комплексов с переносом заряда между спиртами и йодом. Для их образования необходимо разорвать довольно сильные водородные связи между молекулами спирта и воды. Именно эти процессы ограничивают сольватацию йода. Найдена корреляция между максимумами межслойных расстояний и растворимостью йода в спиртах. Полученные зависимости приведены на рис. 6.

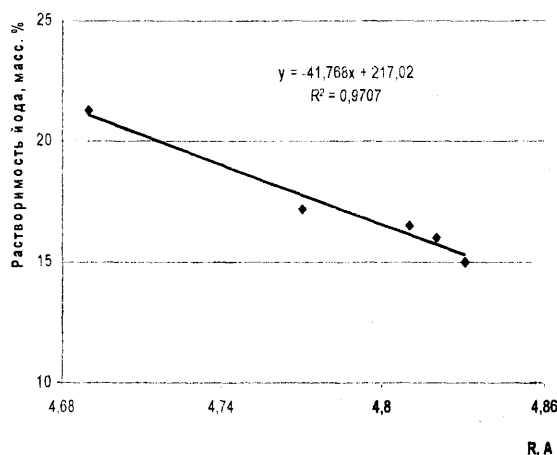
Для проверки адекватности данных корреляций в уравнения прямых были подставлены расчетные значения межслойных расстояний для системы вода-бутанол-1 и вычислена растворимость йода в этом спирте. Полученные значения совпадают с экспериментальными в пределах погрешности (табл. 8).

Уравнения прямых можно использовать для приблизительной оценки растворяющей способности алифатических спиртов. Так, для метанола она оказалась равной 27–29 мас.%, что больше чем для других спиртов.

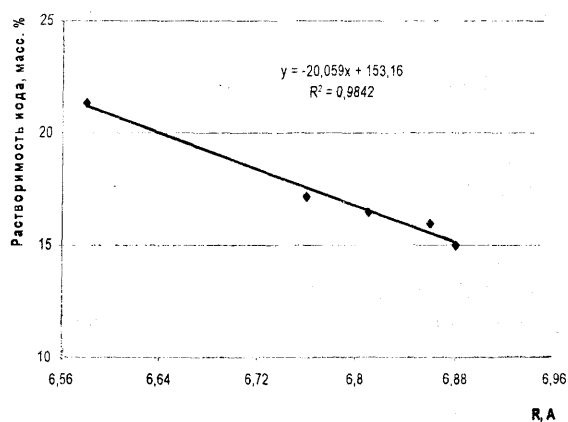
Таблица 7

Теоретические УФ-спектры водно-спиртовых ассоциатов с различным содержанием воды ($\lambda_{\max}$, нм)

Состав \ R	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇
ROH	229	195	189
ROH 3H ₂ O	208	188	184
ROH 4H ₂ O	192	186	181
ROH 6H ₂ O	184	170	169
ROH 14H ₂ O	180	166	167
ROH 105H ₂ O	127	–	–
H ₂ O	124		



а



б

Рис. 6. Зависимость растворимости йода от межслойных расстояний: а – до 2-го слоя; б – до 3-го слоя

Таблица 8

Растворимость йода в алифатических спиртах

Спирт	Растворимость йода, мас. %	
	Эксперимент	Расчет
Метанол	–	27–29
Этанол	21,3	–
Пропанол-1	17,2	–
Пропанол-2	15,0	–
Трет. бутанол	16,0	–
Бутанол-1	16,5	16–17

Библиографический список

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., 1984.
2. Лященко А.К., Дунашев В.С. Комплементарная организация структуры воды // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44, №5. С. 906–915.
3. Корсуновский В.И., Наберухин Ю.И. Микрогетерогенное строение водных растворов неэлектролитов. Исследование методом дифракции рентгеновских лучей // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18, №3. С. 587–603.
4. Радченко И.В., Шестаковский Ф.К. Рассеяние рентгеновских лучей смесями метанола с водой // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29, вып. 8. С. 1458–1458.