

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18:544.353.2

СОЛЬВАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНА В НЕВОДНЫХ  
РАСТВОРИТЕЛЯХ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2020 г. М. А. Волкова<sup>a,\*</sup>, И. А. Кузьмина<sup>a</sup>, Фам Тхи Лан<sup>b</sup>, Нгуен Тхи Тху Ха<sup>c</sup>, В. А. Шарнин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>b</sup> Вьетнамская академия наук и технологий, Институт тропической технологии, Ханой, Вьетнам

<sup>c</sup> Ханойский национальный университет образования, Ханой, Вьетнам

\*e-mail: mariia.a.volkova@gmail.com

Поступила в редакцию 23.12.2019 г.

После доработки 23.12.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Методом квантово-химического моделирования проведены расчеты равновесных геометрических параметров и зарядов на атомах в молекуле этилендиамина (En) в свободном состоянии, метаноле (MeOH), ацетонитриле (AN), N,N-диметилформамиде (DMF) и диметилсульфоксиде (DMSO), а также энергий Гиббса и энтальпий сольватации амина в изучаемых растворителях. Установлено, что во всех растворителях конформационное состояние En примерно одинаковое; в апротонных растворителях сольватация En осуществляется преимущественно за счет универсального типа взаимодействий между молекулами амина и молекулами растворителей; в метаноле энергетика сольватации En и устойчивость сольвата определяются как универсальным, так и специфическим типами взаимодействий “растворенное вещество – растворитель” с преобладанием вклада от универсального типа взаимодействий.

**Ключевые слова:** квантово-химические расчеты, энергия Гиббса, энтальпия, сольватация, этилендиамин, неводные растворители

DOI: 10.31857/S0044453720100301

Реакции, протекающие в жидкой фазе, сопровождаются сольватационными процессами как реагентов, так и продуктов, которые оказывают существенное влияние на реакционную способность реагирующих веществ [1]. В свою очередь, сольватное состояние молекул зависит от сольватного состояния их отдельных атомов, функциональных групп и реакционных центров. Одна из важных задач современной экспериментальной химии – определение ключевых термодинамических характеристик сольватации: энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и энтальпии ( $\Delta H$ ) нейтральных молекул и заряженных частиц в растворителях различной природы.

В связи с этим в настоящей работе методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса и энтальпии сольватации этилендиамина (En) в метаноле (MeOH), ацетонитриле (AN), N,N-диметилформамиде (DMF) и диметилсульфоксиде (DMSO). Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействий между молекулами En и молекулами растворителей в термодинамические характеристики сольватации амина.

Выбор En в качестве объекта исследования обусловлен его широким практическим применением в производстве гербицидов, инсектицидов, пластмасс, резины, текстильно-вспомогательных веществ, присадок к моторным маслам, стиральных порошков, отвердителей для эпоксидных смол, а также в качестве стабилизаторов для лекарственных [2–4]. Среди различных нецианистых электролитов, из которых можно при определенных условиях получать хорошо сцепленные медные покрытия с железом, особого внимания заслуживают этилендиаминовые [5, 6].

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты проводили с использованием пакета GAUSSIAN 03 [7] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [8–10]. Во всех расчетах использовали базис 6-31G [11, 12], дополненный поляризационными функциями [13]. Расчеты включали оптимизацию геометрических параметров молекулы En, а также вычисление частот колебаний для оптимизированной структуры. Отсутствие мнимых частот свидетельствовало о том, что полученная структура амина относится к

**Таблица 1.** Межъядерные расстояния ( $r_e$ , Å) в молекуле этилендиамина в свободном (А) и сольватированном состояниях

Связь	А	в MeOH	в AN	в DMF	в DMSO
C1–N2	1.467	1.470	1.470	1.470	1.470
C2–N1	1.467	1.470	1.470	1.470	1.470
C1–C2	1.529	1.527	1.528	1.528	1.528
C1–H1	1.103	1.102	1.103	1.103	1.103
C1–H2	1.098	1.098	1.098	1.098	1.098
C2–H3	1.098	1.098	1.098	1.098	1.098
C2–H4	1.103	1.102	1.103	1.103	1.103
N1–H5	1.018	1.020	1.020	1.020	1.020
N1–H6	1.017	1.019	1.019	1.019	1.018
N2–H7	1.017	1.019	1.019	1.019	1.018
N2–H8	1.018	1.020	1.020	1.020	1.020

**Таблица 2.** Величины валентных углов ( $\varphi_e$ , град) в молекуле этилендиамина в свободном (А) и сольватированном состояниях

Угол	А	в MeOH	в AN	в DMF	в DMSO
C1–C2–N1	110.3	110.6	110.5	110.5	110.5
C2–C1–N2	110.3	110.6	110.5	110.5	110.5
C1–N2–H7	109.9	108.7	109.0	109.0	109.0
C1–N2–H8	109.6	108.5	108.7	108.7	108.7
C2–N1–H5	109.6	108.5	108.7	108.7	108.7
C2–N1–H6	109.9	108.7	109.0	109.0	109.0
C1–C2–H3	108.8	109.0	109.0	109.0	109.0
C1–C2–H4	108.3	108.5	108.5	108.5	108.5
C2–C1–H1	108.3	108.5	108.5	108.5	108.5
C2–C1–H2	108.8	109.0	109.0	109.0	109.0
H1–C1–H2	106.6	106.6	106.6	106.6	106.6
H3–C2–H4	106.6	106.6	106.6	106.6	106.6
H5–N1–H6	106.0	104.9	105.0	105.0	105.0
H7–N2–H8	106.0	104.9	105.0	105.0	105.0

**Таблица 3.** Величины зарядов ( $q$ ) по Малликену на атомах в молекуле этилендиамина в свободном (А) и сольватированном состояниях,  $e$ 

Атом	А	в MeOH	в AN	в DMF	в DMSO
N1	–0.589	–0.665	–0.666	–0.666	–0.666
N2	–0.589	–0.665	–0.666	–0.666	–0.666
C1	–0.054	–0.049	–0.048	–0.048	–0.048
C2	–0.054	–0.049	–0.048	–0.048	–0.048
H1	0.088	0.084	0.084	0.083	0.083
H2	0.089	0.105	0.106	0.106	0.106
H3	0.089	0.105	0.106	0.106	0.106
H4	0.088	0.084	0.084	0.083	0.083
H5	0.231	0.261	0.261	0.261	0.261
H6	0.234	0.263	0.263	0.263	0.263
H7	0.234	0.263	0.263	0.263	0.263
H8	0.231	0.261	0.261	0.261	0.261

минимуму на поверхности потенциальной энергии. Визуализацию равновесной оптимизированной структуры молекулы En выполняли с помощью программы ChemCraft [14]. Изучение строения молекулы En в сольватированном состоянии, а также определение термодинамических характеристик сольватации амина в изучаемых индивидуальных растворителях выполняли в рамках самосогласованной модели реактивного поля растворителя (SCRF). В настоящей работе использовали модель поляризованного континуума (PCM – Polarized Continuum Model [15]), в которой форма диэлектрической полости, образуемой молекулами растворителя, определяется пересечением нескольких сфер с радиусами, соответствующими эффективным радиусам атомов. Методика расчета термодинамических характеристик сольватации оптимизированной структуры амина описана в [16].

Расчитанные равновесные межъядерные расстояния ( $r_e$ ) и величины валентных углов ( $\varphi_e$ ) молекулы En в свободном и сольватированном состояниях, а также атомные заряды по Малликену ( $q$ ) в MeOH, AN, DMF и DMSO представлены в табл. 1–3. Расчитанные значения энергий Гиббса ( $\Delta_{\text{soln}} G^\circ(\text{En})_{\text{расч}}$ ) и энтальпий ( $\Delta_{\text{soln}} H^\circ(\text{En})_{\text{расч}}$ ) сольватации амина приведены в табл. 4.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Этилендиамин (1,2-диаминоэтан) – первичный алифатический диамин, обладающий сильными донорными свойствами за счет неподеленных электронных пар на атомах азота. Структура молекулы En представлена на рис. 1.

В табл. 1 и 2 приведены расчитанные равновесные геометрические параметры молекулы En в свободном и сольватированном состояниях. Как следует из табл. 1, переход молекулы En из свободного состояния в среду растворителей приводит к увеличению длин связей между атомами углерода и азота. Длины связей C–N в MeOH, AN, DMF и DMSO одинаковы. Длины связей между атомами углерода в молекуле сольватированного En и в молекуле амина в свободном состоянии существенно не отличаются друг от друга (табл. 1). Для связей C–H и N–H не выявлено общей тенденции изменения межъядерных расстояний между атомами углерода (азота) и водорода в свободном состоянии и в среде растворителей (табл. 1). Величины валентных углов C–N–H и H–N–H изменяются в пределах 1 град при переносе молекулы En из свободного состояния в изучаемые растворители (табл. 2). Величины  $\varphi_e(\text{C–N–H}, \text{H–N–H})$  в MeOH, AN, DMF и DMSO примерно одинаковы. Величины валентных углов C–C–N,

C—C—N и H—C—N (табл. 2) в свободном и сольватированном состояниях существенно не отличаются. На основании изложенного выше можно полагать, что конформационное состояние молекулы En во всех изучаемых растворителях примерно одинаково.

Как было отмечено выше, сольватное состояние молекул зависит от сольватного состояния их отдельных атомов, функциональных групп и реакционных центров. Выделим следующие вклады в сольватацию En: вклад от сольватации атомов азота и водорода аминогрупп и вклад от сольватации CH<sub>2</sub>-групп. Сольватация атомов азота и протонов аминогрупп En молекулами растворителя должна осуществляться преимущественно по донорно-акцепторному механизму (азот предоставляет электронную пару, исполняя роль донора, а протон выступает в качестве акцептора электронов), а сольватация углеводородного радикала, в основном, за счет сил Ван-дер-Ваальса.

В табл. 3 приведены рассчитанные величины атомных зарядов молекулы En в MeOH, AN, DMF и DMSO. Как следует из табл. 3, максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атомах азота молекулы En, которые являются реакционными центрами в реакциях комплексообразования и электрофильного замещения. Незначительный отрицательный заряд сосредоточен на атомах углерода (табл. 3). Установлено (табл. 3), что перенос En из свободного состояния в сольватированное приводит к увеличению (по абсолютной величине) отрицательного заряда на атомах азота и уменьшению (по абсолютной величине) отрицательного заряда на атомах углерода. Величины зарядов на данных атомах во всех изучаемых растворителях примерно одинаковы. Заряды на атомах водорода при переходе En из газовой фазы в среду растворителей, преимущественно, увеличиваются (табл. 3). Исключение составляют заряды на атомах H1 и H4. Заряды на H-атомах в MeOH, AN, DMF и DMSO существенно не отличаются.

В данной работе посредством квантово-химического моделирования (DFT/B3LYP/6-31G\*\*) в сочетании с моделью PCM [15], рассчитаны величины энергий Гиббса сольватации En в MeOH, AN, DMF и DMSO ( $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{En})_{\text{расч}}$ , табл. 4). Данная модель учитывает только электростатические взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя, тем самым позволяя оценить долю от универсального типа взаимодействий “растворенное вещество – растворитель” в общей энергии Гиббса сольватации частицы. Сопоставление  $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{En})_{\text{расч}}$  в MeOH, AN, DMF и

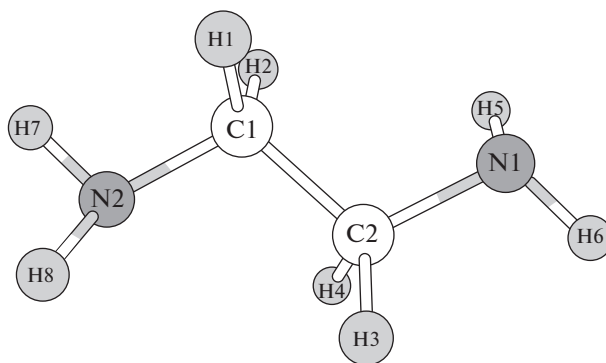
**Таблица 4.** Энергии Гиббса ( $\Delta_{\text{solv}}G^\circ$ ) и энтальпии ( $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ ) сольватации этилендиамина в индивидуальных растворителях, кДж моль<sup>-1</sup>

Растворитель	$-\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{En})_{\text{расч}}$	$-\Delta_{\text{solv}}H^\circ(\text{En})_{\text{эксп}}$	$-\Delta_{\text{solv}}H^\circ(\text{En})_{\text{расч}}$
MeOH	44.7	64.9 ± 0.3 [19]	45.0
AN	40.6	39.0 [17]	40.7
DMF	38.1	40.2 ± 0.3 [19]	38.3
DMSO	35.8	41.7 [17]	36.0

DMSO (табл. 4) показывает, что вклады от универсального типа взаимодействий в общую энергию Гиббса сольватации этилендиамина во всех растворителях примерно одинаковы.

Общая энергия взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя может определяться универсальными (ван-дер-ваальсовыми) силами взаимодействия, к которым относят ориентационные, индукционные и дисперсионные силы притяжения, и специфическими (донорно-акцепторное взаимодействие, образование водородных связей и др.) типами взаимодействий. Путем сравнения энергий Гиббса сольватации амина, рассчитанных в настоящей работе (табл. 4), с величинами  $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{En})$ , полученными экспериментальными методами исследования, которые учитывают все типы взаимодействий “растворенное вещество – растворитель” можно оценить вклады от универсального и специфического типов взаимодействий в общую энергию Гиббса сольватации En в MeOH, AN, DMF и DMSO.

В литературе отсутствуют данные по энергиям Гиббса сольватации этилендиамина в изучаемых растворителях. Однако в работе [17] методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами определена энергия Гиббса переноса En из диметилсульфоксида в ацето-



**Рис. 1.** Структурная формула молекулы этилендиамина.

нитрил ( $\Delta_{tr}G^\circ(\text{En})_{\text{DMSO} \rightarrow \text{AN}; \text{эксп}} = -5.2$  кДж моль<sup>-1</sup>). Данная величина показывает, что замена DMSO на AN приводит к усилению сольватации амина. В настоящей работе с использованием величин  $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{En})_{\text{расч}; \text{DMSO}}$  и  $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{En})_{\text{расч}; \text{AN}}$  (табл. 4) рассчитано изменение энергии Гиббса сольватации этилендиамин при его переносе из DMSO в AN ( $\Delta_{tr}G^\circ(\text{En})_{\text{DMSO} \rightarrow \text{AN}; \text{расч}} = -4.8$  кДж моль<sup>-1</sup>). Сопоставление величин  $\Delta_{tr}G^\circ(\text{En})$ , полученных экспериментальными и расчетными методами, показало, что усиление сольватации амина при его переносе из DMSO в AN происходит преимущественно за счет универсального типа взаимодействий, т.е. за счет пересольватации CH<sub>2</sub>-групп. Можно полагать, что пересольватация реакционных центров молекулы этилендиамин при замене DMSO на AN (DMF) не будет оказывать существенного влияния на изменение сольватного состояния амина ( $AN_{\text{AN}} = 18.9$  кДж моль<sup>-1</sup> [18],  $AN_{\text{DMSO}} = 19.3$  кДж моль<sup>-1</sup> [18],  $AN_{\text{DMF}} = 16.0$  кДж моль<sup>-1</sup> [18]). Более высокая кислотность метанола ( $AN_{\text{MeOH}} = 41.3$  кДж моль<sup>-1</sup> [18]) по сравнению с AN, DMSO и DMF дает основание предполагать, что изменение в сольватном состоянии En при его переносе из MeOH в апротонные растворители должно осуществляться как за счет пересольватации углеводородного радикала, так и за счет пересольватации реакционных центров.

Согласно уравнению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , сольватное состояние молекулы (иона) определяется энтальпийной и энтропийной составляющими энергии Гиббса сольватации незаряженной (заряженной) частицы. Для детализации межмолекулярных взаимодействий En с молекулами изучаемых растворителей проведено сопоставление энтальпий сольватации En в MeOH, AN, DMF и DMSO ( $\Delta_{\text{solv}}H^\circ(\text{En})_{\text{расч}}$ , табл. 4), рассчитанных методом квантово-химического моделирования и, как было отмечено выше, учитывающих только универсальную составляющую сольватации, с величинами  $\Delta_{\text{solv}}H^\circ(\text{En})_{\text{эксп}}$  [17, 19], полученными калориметрическим методом (табл. 4) и учитывающими как универсальный, так и специфический типы взаимодействий “растворитель – растворенное вещество”.

Сопоставление экспериментальной и расчетной величин энтальпий сольватации этилендиамин (табл. 4) показывает, что в метаноле энергетика сольватации En определяется, как универсальным, так и специфическим типами взаимодействий “En – спирт” с преобладанием вклада от универсального типа взаимодействий. В апротонных растворителях энергетика сольватации амина определяется, в основном, универсальным типом взаимодействий “En – апротонный растворитель” (табл. 4). На основании этого можно полагать, что реакционные центры в дан-

ных растворителях находятся в частично десольватированном состоянии, что, в свою очередь, должно приводить к повышению реакционной способности En. Это подтверждается данными по константам устойчивости моно- и бис-этилендиаминовых комплексов с ионом серебра(I) в MeOH ( $\lg K_1 = 6.5$  [20],  $\lg K_2 = 3.8$  [20]) и DMF ( $\lg K_1 = 7.86 \pm 0.05$  [20],  $\lg K_2 = 4.38 \pm 0.05$  [20]).

В работе [21] калориметрическим и квантово-химическим методами определены энтальпии сольватации пиперидина (Ppd) – вторичного алифатического амина в метаноле, этаноле, N,N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Сопоставление  $\Delta_{\text{solv}}H^\circ(\text{Ppd})_{\text{эксп}}$  и  $\Delta_{\text{solv}}H^\circ(\text{Ppd})_{\text{расч}}$  показало, что для данного амина, как и для этилендиамин, в апротонных растворителях энергетика сольватации определяется преимущественно универсальным типом взаимодействий “Ppd – растворитель” [21]. В спиртах энергетика сольватации Ppd определяется как универсальным, так и специфическим типами взаимодействий “растворенное вещество – растворитель” [21].

Исследование выполнено в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ в рамках научного проекта № 19-53-54004.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1986. 104 с.
2. Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H. Amines, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. P. 647–698.
3. Kotti S.R.S.S., Timmons C., Li G. // Chem. Biol. Drug Des. 2006. V. 67. № 2. P. 101.
4. Zuidema J. // Pharm. World Sci. 1985. V. 7. № 4. P. 134.
5. Пашаян А.А., Карманов Д.А. // Вестн. технологич. ун-та. 2015. Т. 18. № 14. С. 223.
6. Vaškelis A., Norkus H.J., Rozovskis G., Vinkevičius H.J. // Trans. IMF. 1997. V. 75. № 1. P. 1.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
8. Becke A.D. // J. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 3098–3100.
9. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 98. № 45. P. 11623.
10. Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. № 5. P. 345.
11. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 5. P. 2257.
12. Dill J.D., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 7. P. 2921.
13. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. № 3. P. 213.

14. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
15. *Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 100. № 40. P. 16098.
16. *Бутырская Е.В.* Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-пресс, 2011. 224 с.
17. *Семенов И.М., Репкин Г.И., Шарнин В.А.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 3. С. 464.
18. *Фиалков Ю.Я.* Не только в воде. Л.: Химия, 1989. 88 с.
19. *Мошорин Г.В., Репкин Г.И., Шарнин В.А.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 2. С. 215.
20. *Пухлов А.Е., Репкин Г.И., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2002. Т. 47. № 8. С. 1385.
21. *Волкова М.А., Кузьмина И.А., Кузьмина К.И., Белова Н.В., Шарнин В.А.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 10. С. 1666.