

УДК 662.73

КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2022 г. А. Л. Лapidус^{1,*}, А. М. Пoльмалиев^{2,**}, Ф. Г. Жагфаров^{1,***}, Т. А. Яркова^{3,****}

¹ФГБОУ ВОРГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия

²ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 11907 Москва, Россия

³ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), 119571 Москва, Россия

*e-mail: albert@ioc.ac.ru

**e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

***e-mail: firdaus_jak@mail.ru

****e-mail: tat772003@list.ru

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

После доработки 25.05.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Приведены результаты квантовохимических расчетов методом ДФТ $b3lyp/sto-3g^*$ энергий сольватации гуминовых веществ в органических растворителях и воде, проведенных с использованием структурной модели гуминовых кислот. Показано, что сольватация гуминовых веществ зависит от их количественного функционального состава. Предложено использование полученных результатов для фракционирования этих природных соединений и направленного изменения их свойств.

Ключевые слова: гуминовые вещества, сольватация, структурная модель, квантовохимические расчеты, энергия Гиббса, функциональные группы

DOI: 10.31857/S0023117722050061

Гуминовые вещества используются в различных отраслях хозяйства, в основном, как стимуляторы роста растений, микроудобрения и вещества, нейтрализующие экотоксины. Наличие ярко выраженных поверхностно-активных свойств обуславливает применение этих природных соединений в составе буровых растворов, а также для промывания водоносных горизонтов, загрязненных ароматическими веществами. Для указанных целей используют также синтетические стимуляторы и поверхностно-активные вещества, но, в отличие от них, гуминовые препараты совершенно безопасны для природы [1, 2]. Все это ставит перед исследователями задачу создания гуминовых веществ направленного действия, решение которой невозможно без фундаментального представления об их структуре и свойствах.

Гуминовые вещества – малоизученные органические соединения, состоят из продуктов разложения растительных организмов и образуют набор хаотических структур. Общего научного подхода к исследованию структуры и свойств гуминовых веществ пока не выработано. Согласно классификации, основанной на различной растворимости гуминовых веществ [3–5], их подразделяют на следующие группы: гуминовые кисло-

ты – фракция гуминовых веществ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при $pH < 2$); фульвокислоты – фракция гуминовых веществ, растворимая в воде, щелочных и кислых растворах; гумин – практически нерастворимое и неизвлекаемое из природных тел органическое вещество. Иногда выделяют гиматомелановые кислоты, являющиеся растворимой в этаноле частью гуминовых веществ.

Для гуминовых кислот различного происхождения общим является наличие ароматического ядра, как наиболее зрелой и химически устойчивой части молекулы, замещенного алкильными радикалами и функциональными группами: карбоксильными –COOH, гидроксильными –OH, хиноидными $>C=O$, метоксильными –OCH₃ и аминогруппами –NH₂ [2, 3, 7]. По данным рентгеноструктурного анализа, молекулы гуминовых кислот характеризуются упорядоченным сетчатым строением, хотя и не имеют кристаллической структуры. Таким образом, гуминовые вещества – это смесь хаотически сложенных, сложных по строению природных органических соединений.

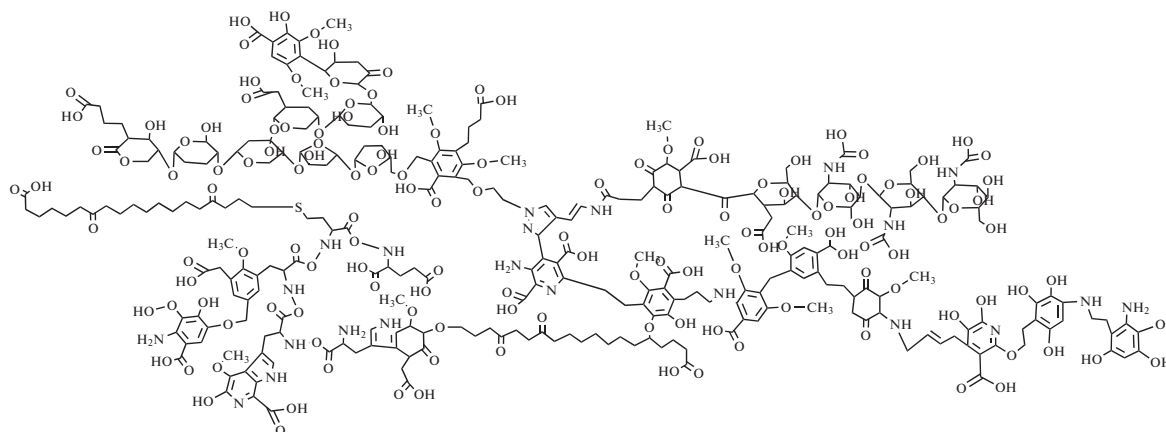


Рис. 1. Гипотетический структурный фрагмент почвенных гуминовых кислот [5].

Для систематизации научных представлений при исследованиях структуры и свойств сложных природных соединений часто исходят из обобщенной структурной модели. На рис. 1 из работы [6] представлена структурная модель гуминовых кислот, основанная на данных элементного и количественного функционального анализов, полученных современными методами физико-химического исследования, такими как газовая хромато-масс-спектрометрия, твердофазная ЯМР-спектроскопия, ионизационная масс-спектрометрия. Предлагаемая макромолекулярная структура почвенной гуминовой кислоты основана на следующих общих характеристиках: элементный анализ (мас. % на *daf*): С 53.6; N 5.0; H 5.8; O 35.1; S 0.5; C/N 10.7; функциональные группы (смоль/г): карбоксильные – 376; фенольные – 188; общая кислотность – 564. Распределение углерода в гуминовых кислотах (в % от общего содержания углерода) по данным ЯМР-анализа в структурных фрагментах происходит следующим образом: алифатический 18.1, ароматический 20.9, углеводного характера 23.7, содержащийся в метокси-группах 4.9, карбоксильный 8.4, кетоновый 4.5, фенольный 4.2, в остальных группах 15.3 [4].

В настоящее время ведутся научные исследования по изучению вещественного и функционального состава гуминовых веществ для направленного изменения их свойств [2]. О структуре и свойствах гуминовых веществ можно судить только по усредненным значениям, которые приводятся в литературных данных [3, 5]. Однако современные спектроскопические методы позволяют с хорошей точностью установить количество различных функциональных групп на единицу массы гуминовых веществ [7]. Тип и количество функциональных групп определяют растворимость гуминовых веществ. Следовательно, одним из путей направленного изменения их свойств является химическая модификация, изменяющая

количество функциональных групп заданного типа.

Цель данной работы – вычисление энергии сольватации гуминовых кислот в среде различных органических растворителей и воде, проведенное с помощью современных квантовохимических методов. Основу расчета составляет модель структуры гуминовых кислот. Полученные результаты позволяют оценить эффективность применения различных органических веществ и воды в качестве растворителей для этих природных соединений.

На рис. 2 приведены модельные структуры гуминовых веществ, принятых для расчета. Расчеты сольватации модельных структур в различных растворителях проводились квантовохимическим методом ДФТ *b3lyp/sto-3g** по программе [9].

Энергия сольватации представляет собой выигрыш в энергии, который получается при перенесении моля исследуемых веществ из вакуума в данный растворитель.

Модель поляризуемой непрерывной среды является одним из наиболее часто используемых методов сольватации непрерывной среды. В модели поляризованного континуума *PCM (Polarizable Continuum Model)* расчеты выполнены как для вакуума, так и для растворителя. В этой модели растворитель представляется как континуум, обладающий определенными значениями диэлектрической проницаемости и поляризуемости. В модели *PCM* энергию сольватации рассчитывают как сумму трех вкладов:

$$E_{\text{solv}} = E_{\text{cav}} + E_{\text{el}} + E_{\text{disp}},$$

где E_{cav} – кавитационная энергия, т.е. энергия образования полости в растворителе, где помещается молекула растворенного соединения; E_{el} – энергия электростатического взаимодействия между собственными и наведенными зарядами растворенного соединения и молекулами раство-

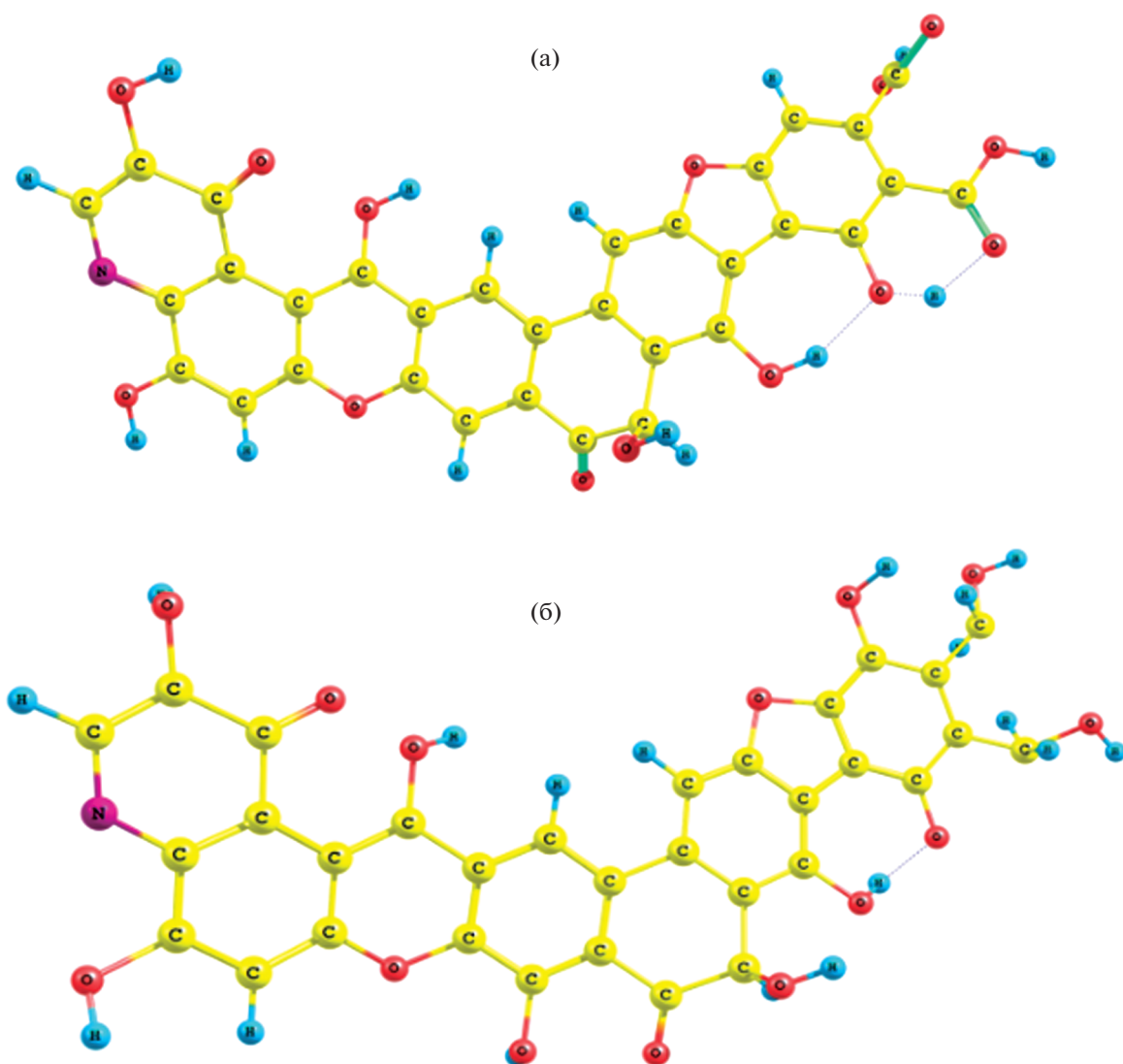


Рис. 2. Структурный фрагмент гуминовых веществ [8]: (а) – брутто-формула $C_{32}NH_{15}O_{14}$, функциональные группы – $COOH$ (2), $-OH$ (6), $-O-$ (2), $>C=O$ (2); (б) – брутто-формула $C_{32}NH_{15}O_{14}$, функциональные группы $-OH$ (8), $-O-$ (3), $>C=O$ (3). В скобках приведено количество функциональных групп определенного типа, присутствующее в рассматриваемой структурной модели.

рителя; E_{disp} – дисперсионная составляющая энергии взаимодействия, учитывающая ван-дер-ваальсовское взаимодействие.

Эти составляющие представляют собой электростатический (es) и дисперсионно-отталкивающий (dr) вклады в свободную энергию и энергию кавитации (cav). Все три члена рассчитываются с использованием полости, определяемой взаимосвязанными ван-дер-ваальсовыми сферами с центрами в атомных позициях. Электростатическая энергия по определению равна работе, произведенной при сближении двух зарядов с большего расстояния на заданное.

Органические растворители отличаются диэлектрической проницаемостью. Диэлектрическая проницаемость ϵ показывает, во сколько раз

напряженность электрического поля в однородном диэлектрике E меньше напряженности в вакууме.

Квантовохимические расчеты проводились по методу ДФТ *b3lyp/sto-3g** с учетом диэлектрической проницаемости

$$\epsilon = E_o/E.$$

Вычисляются следующие энергии:

$$E_1 = \langle \Psi(0)|H|\Psi(0) \rangle,$$

$$E_2 = \langle \Psi(0)|H + V(0)/2|\Psi(0) \rangle,$$

$$E_3 = \langle \Psi(0)|H + V(f)/2|\Psi(0) \rangle,$$

$$E_4 = \langle \Psi(f)|H|\Psi(f) \rangle,$$

$$E_5 = \langle \Psi(f)|H + V(f)/2|\Psi \rangle,$$

Таблица 1. Энергетические характеристики сольватации модельной структуры гуминовых веществ с брутто-формулой $C_{32}NH_{15}O_{14}$ и функциональными группами $-COOH$ (2), $-OH$ (6), $-O-$ (2), $>C=O$ (2) в различных средах

Растворитель	Энергия	Величина, ккал/моль
Вода	Полная электростатическая энергия	-38.58
	Энергия кавитации	69.70
	Дисперсионная энергия	-61.89
	Энергия отталкивания	8.10
	Неэлектростатическая энергия	15.91
	ΔG (раствор)	-22.67
Толуол	Полная электростатическая энергия	-7.87
	Энергия кавитации	57.60
	Дисперсионная энергия	-59.85
	Энергия отталкивания	10.90
	Неэлектростатическая энергия	8.65
	ΔG (раствор)	0.78
Метанол	Неэлектростатическая энергия	11.69
	ΔG (раствор)	-25.72
Гексан	Полная электростатическая энергия	-6.11
	Энергия кавитации	48.56
	Дисперсионная энергия	-52.76
	Энергия отталкивания	6.38
	Неэлектростатическая энергия	2.18
	ΔG (раствор)	3.92
Циклогексан	Полная электростатическая энергия	-6.56
	Энергия кавитации	54.42
	Дисперсионная энергия	-56.82
	Энергия отталкивания	6.82
	Неэлектростатическая энергия	4.42
	ΔG (раствор)	-2.14
Бензол	Полная электростатическая энергия	-7.52
	Энергия кавитации	58.36
	Дисперсионная энергия	-58.60
	Общая неэлектростатическая энергия	10.82
	Неэлектростатическая энергия	10.57
	ΔG (раствор)	3.05
Этанол	Полная электростатическая энергия	-33.85
	Энергия кавитации	52.79
	Дисперсионная энергия	-54.16
	Энергия отталкивания	6.71
	Электростатическая энергия	5.34
	ΔG (раствор)	-28.50
Муравьиная кислота	Неэлектростатическая энергия	35.39
	ΔG (раствор)	-2.74
Уксусная кислота	Неэлектростатическая энергия	23.63
	ΔG (раствор)	-6.17

Таблица 2. Энергетические характеристики сольватации модельной структуры гуминовых веществ с брутто-формулой $C_{32}NH_{18}O_{14}$ и функциональными группами $-OH$ (8), $-O-$ (2), $>C=O$ (2) в различных средах

Растворитель	Энергия	Величина, ккал/моль
Вода	Полная электростатическая энергия	-42.84
	Энергия кавитации	71.27
	Дисперсионная энергия	-63.17
	Энергия отталкивания	8.18
	Полная неэлектростатическая энергия	16.28
	ΔG (раствор)	-26.57
Толуол	Полная электростатическая энергия	-8.43
	Энергия кавитации	57.58
	Дисперсионная энергия	-59.28
	Энергия отталкивания	10.79
	Полная неэлектростатическая энергия	9.09
	ΔG (раствор)	0.66
Метанол	Полная электростатическая энергия	-41.16
	Энергия кавитации	51.42
	Дисперсионная энергия	-52.53
	Энергия отталкивания	6.60
	Полная неэлектростатическая энергия	5.49
	ΔG (раствор)	-35.66
Гексан	Полная электростатическая энергия	-6.54
	Энергия кавитации	48.54
	Дисперсионная энергия	-52.22
	Энергия отталкивания	3.31
	Полная неэлектростатическая энергия	2.63
	ΔG (раствор)	-3.91
Циклогексан	Полная электростатическая энергия	-7.03
	Энергия кавитации	54.4
	Дисперсионная энергия	-56.24
	Энергия отталкивания	6.75
	Полная неэлектростатическая энергия	4.92
	ΔG (раствор)	-2.11
Бензол	Полная электростатическая энергия	-8.06
	Энергия кавитации	58.34
	Дисперсионная энергия	-58.04
	Энергия отталкивания	10.70
	Полная электростатическая энергия	11.00
	ΔG (раствор)	2.94
Этанол	Полная электростатическая энергия	-37.67
	Энергия кавитации	54.03
	Дисперсионная энергия	-55.24
	Энергия отталкивания	6.77
	Полная неэлектростатическая энергия	5.56
	ΔG (раствор)	-32.11

где Ψ – волновая функция системы; H – гамильтониан системы; V – возмущение гамильтониана; E_1 – энергия невозмущенной системы, которая используется в качестве эталонной энергии для всех последующих этапов расчета; E_2 – включает взаимодействие неполяризованного растворенного вещества с неполяризованным растворителем; E_3 – энергия взаимодействия, которая составляет разницу между взаимодействием в растворителе и в газовой фазе, принятой за эталон сравнения; E_4 – энергия взаимодействия неполяризованного растворенного вещества с поляризованным растворителем; E_5 – энергия поляризации растворителя при взаимодействии с поляризованным растворенным веществом.

Энергия Гиббса раствора (ΔG (раствор)) складывается из полной электростатической энергии и энергии неэлектростатического происхождения.

Результаты расчетов сольватации гуминового вещества с брутто-формулой $C_{32}NH_{15}O_{14}$ в различных органических веществах приведены в табл. 1 и 2.

Результаты исследования сольватационной способности воды и органических соединений при растворении модельной структуры гуминовых кислот по величине энергии Гиббса ΔG сольватации, вычисленной квантовохимическим методом ДФТ *b3lyp/sto-3g**, показывают: сольватации модельной структуры гуминовых веществ с брутто-формулой $C_{32}NH_{15}O_{14}$, содержанием функциональных групп $-COOH$ (2), $-OH$ (6), $-O-$ (2), $>C=O$ (2) лучше проходит в воде и спиртах ($\Delta G_{\text{вода}} = -22.67$ ккал/моль, $\Delta G_{\text{метанол}} = -25.72$ ккал/моль и $\Delta G_{\text{этанол}} = -28.50$ ккал/моль). При сольватации той же модельной структуры, отличающейся содержанием функциональных групп $-OH$ (8), $-O-$ (3), $>C=O$ (3) результаты следующие: ($\Delta G_{\text{вода}} = -26.57$ ккал/моль, $\Delta G_{\text{метанол}} = -35.66$ ккал/моль и $\Delta G_{\text{этанол}} = -32.11$ ккал/моль).

Таким образом, проведенное исследование показывает, что сольватация гуминовых веществ, даже одинакового элементного состава, зависит от количественного содержания функциональных групп. Выяснено, что увеличение содержания фенольных и спиртовых гидроксильных групп в составе гуминовых веществ увеличивает их растворимость в воде и низших спиртах. Этот результат в различных модификациях может быть использован на практике, в частности для фракционирования гуминовых веществ или при подборе растворителя для проведения направленной химической модификации этих природных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 54221-2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытаний // М.: Стандартинформ, 2012. 10 с.
2. *Перминова И.В.* // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50.
3. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. // М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
4. *Stevenson F.J.* // New York: John Wiley & Sons, 1982. 443 p.
5. *Орлов Д.С.* Химия почв. // М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
6. *Grinhut T., Hadar Y., Chen Y.* Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms fungal biology reviews, 2007. № 21 (4). P. 179.
<https://doi.org/10.1016/J.FBR.2007.09.003>
7. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2000. 360 с.
8. *Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М.* // ХТТ. 2020. № 1. С. 49. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 1, p. 42. <https://doi.org/10.3103/S0361521920010103>]
<https://doi.org/10.31857/S0023117720010119>
9. *Granovsky A.A.* PCGAMES Sversion 7.0.
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.Html>