

УДК 544.3.032:541.49

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ КАЛИЯ И ХЛОРА В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ**К.Р. Григорян, А.А. Шиладжян, А.Л. Затикян**

Ереванский государственный университет, Ереван, Республика Армения

E-mail: kara@ysu.am

Статья поступила 9 июля 2014 г.

На основании экспериментальных (вискозиметрических) исследований определены физико-химические характеристики сольватированных ионов калия и хлора в диметилсульфоксидсодержащих (ДМСО) водных растворах в температурном интервале 25—40 °С. Неэмпирическим методом (*ab initio*) Хартри—Фока с использованием базисного набора (6-31+G(*d,p*)) рассчитаны структурные и энергетические характеристики комплексов $(K^+, Cl^-)/H_2O$ и $(K^+, Cl^-)/(H_2O+DMCO)$ в вакууме и с учетом влияния растворителя методом самосогласованного реактивного поля (SCRF) в рамках модели Онзагера. Установлено, что сольватация индивидуальных ионов в смесях вода—ДМСО обусловлена свойствами и структурными особенностями смешанного растворителя и природой ионов.

DOI: 10.15372/JSC20150408

Ключевые слова: вязкость, уравнение Джонса—Дола, *B*-коэффициент, диметилсульфоксид, ионы K^+ и Cl^- , *ab initio* расчеты, SCRF расчеты, ион-молекулярные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ

С развитием биологических и медицинских направлений современной физической химии возрастает необходимость изучения функциональных действий и взаимодействий биомолекул, в частности, белков, которое зависит от структурной устойчивости этих молекул. В растворах электролитов при воздействии различных факторов функциональное действие белков можно обеспечить различными методами: изменением трехмерной структуры растворителя или сольватацией ионов [1, 2]. Состояние ионов в растворах (положительная или отрицательная сольватация) зависит от многих факторов, таких как рН, температура среды и структура растворителя [3—5]. Часто структура растворителя определяется присутствием корастворителя. От типа корастворителя зависит не только структура смешанного растворителя, но и состояние отдельных ионов. При использовании апротонных органических растворителей (ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид) структура воды изменяется вследствие образования цепочечных и циклических ассоциатов вода—ДМСО разного размера. Для исследования состояния и свойств подобных растворов применяются как экспериментальные, так и теоретические методы (квантово-химические расчеты) [6, 7].

В этой работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований особенностей сольватационных процессов в системе KCl —вода—ДМСО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Использован ДМСО фирмы Sigma (Chemical Co США) и KCl марки ХЧ фирмы АО Реахим (Россия). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

Вискозиметрия. Измерения относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) растворов хлорида калия проведены в растворах вода—ДМСО с помощью модифицированного капиллярного вискозиметра Уббелюде в температурном интервале 25—40 °С. Растворы термостатировали в течение 5—7 мин. Концентрацию KCl варьировали в интервале 0,0125—0,1 моль/л, а количество ДМСО составляло 0—2,5 моль/л; $\eta_{\text{отн}}$ растворов определяли по уравнению:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{р-р}}}{\eta_{\text{р}}} = \frac{t_{\text{р-р}}}{t_{\text{р}}}, \quad (1)$$

где $t_{\text{р-р}}$ и $t_{\text{р}}$ — время течения раствора и растворителя. Для расчетов использовали среднее значение трех измерений. Энергию активации вязкого течения (E_{η}) рассчитывали графическим методом из температурной зависимости относительной вязкости, используя следующее уравнение:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_{\eta}}{RT}, \quad (2)$$

где η — характеристическая вязкость раствора; A — предэкспоненциальный множитель; E_{η} — энергия активации вязкого течения; R — универсальная газовая постоянная.

Квантово-химические расчеты выполняли с помощью пакета прикладной программы Gaussian 03 [8]. Для неэмпирических расчетов комплексов $(\text{K}^+, \text{Cl}^-)/\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{K}^+, \text{Cl}^-)/(\text{H}_2\text{O} + \text{ДМСО})$ использовали в качестве исходных данных результаты предварительных исследований, проведенных с помощью программы HyperChem 6.0 [9]. Визуализацию результатов расчетов осуществляли с помощью программы GaussView 3.0 [10]. Расчеты проведены неэмпирическим методом Хартри—Фока (HF) с использованием базисного набора (6-31+G(d,p)) в вакууме и с учетом влияния растворителя методом самосогласованного реактивного поля (SCRF) в рамках модели Онзагера [11]. Геометрия всех комплексов (структурные, энергетические характеристики и теоретические колебательные частоты ион-молекулярных комплексов) полностью оптимизирована с помощью компьютерной программы Gaussian 03. Для рассчитанных равновесных конфигураций комплексов определена также энергия взаимодействия ($E_{\text{вз}}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вязкость как динамическое свойство растворов очень чувствительна к характеру специфических взаимодействий в растворах электролитов и поэтому с успехом используется для исследования особенностей ионной сольватации в растворах. В этом отношении значительный интерес представляют коэффициенты A и B уравнения Джонса—Дола [12, 13]:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + A\sqrt{c} + Bc, \quad (3)$$

где $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость электролитного раствора; c — молярная концентрация растворенного вещества; A — константа, не зависящая от концентрации электролита, которая характеризует электростатическое взаимодействие ионов; B — константа, которая определяется взаимодействием растворенных ионов с растворителем и может быть как отрицательной, так и положительной. Константы A и B определяются из линейной зависимости $(\eta_{\text{отн}} - 1)/\sqrt{c}$ от \sqrt{c} , наклон которой равен B , а точка пересечения с осью ординат определяет значение A .

В водном растворе KCl в температурном интервале 25—40 °С с повышением температуры коэффициенты A и B увеличиваются, что хорошо согласуется с данными [12, 14—16]. В растворителях вода—ДМСО в том же температурном интервале при повышении концентрации ДМСО от 0 до 2,5 моль/л значение коэффициента B (0,043 л/моль) увеличивается до 0,545 л/моль, а коэффициента A (0,031 л^{1/2}/моль^{1/2}) уменьшается до -0,144 л^{1/2}/моль^{1/2}. Положи-

тельное значение коэффициента A в водном растворе указывает на наличие сильного ион-ионного взаимодействия. В присутствии ДМСО значение коэффициента A становится отрицательным, что указывает на наличие слабого ион-ионного взаимодействия в растворах вода—ДМСО. Знак минус коэффициента A не означает отталкивание ионов, а указывает на слабые взаимодействия [14].

Температурный коэффициент взаимодействий ион—растворитель (dB/dt) в водных растворах имеет небольшое положительное значение ($2,4 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$) [15]. В присутствии ДМСО при выше описанных условиях величина dB/dt резко увеличивается ($3,81 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Это показывает, что с повышением температуры усиливаются взаимодействия ион—растворитель. Как было показано в [17—19], коэффициент B зависит не только от формы и размеров растворенного иона, но и от ориентационного взаимодействия иона с окружающими его дипольными молекулами и изменения структуры растворителя. Вследствие этого повышение температуры приводит к увеличению значения коэффициента B (усиливаются взаимодействия ион—растворитель), что, в свою очередь, влияет на электростатические взаимодействия между ионами. Однако надо учесть и тот факт, что на взаимодействие ион—растворитель влияет также изменение вязкости растворителя. В системе КСl—вода—ДМСО энергия активации вязкого течения с повышением концентрации КСl практически не меняется, оставаясь приблизительно равной $15,5 \text{ кДж/моль}$, и увеличивается с повышением концентрации ДМСО до $E_a = 17,6 \text{ кДж/моль}$. Это еще одно доказательство того, что в присутствии ДМСО образуются водородные связи типа ДМСО—вода, что влияет на структуру растворителя. Как было показано в [20], при увеличении числа водородных связей энергия активации вязкого течения увеличивается.

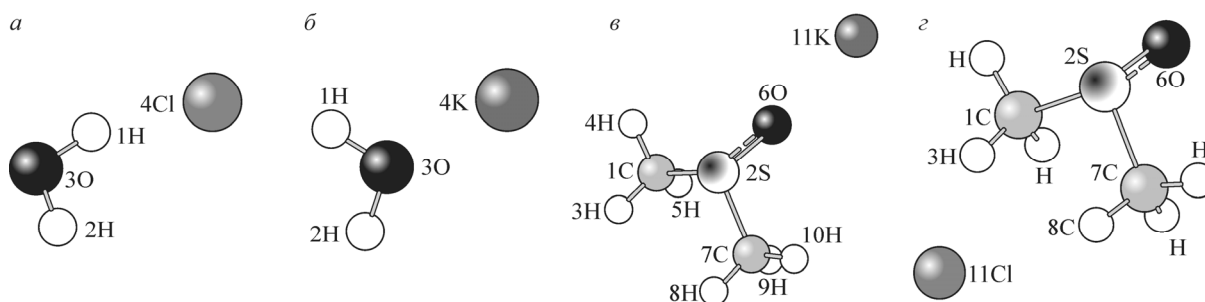
Таким образом, экспериментальные исследования показали, что в растворах КСl в присутствии ДМСО (до $2,5 \text{ моль/л}$) в температурном интервале $25—40 \text{ }^\circ\text{C}$ изменяются как ион-ионные взаимодействия, так и взаимодействия ион—растворитель вследствие изменения структуры растворителя.

Наряду с экспериментальными исследованиями нами были проведены и квантово-химические расчеты. В табл. 1 приведены геометрические и энергетические параметры комплексов $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$ в вакууме и в воде ($\epsilon = 78,3$). Как видно из табл. 1, угол $\angle\text{O}_3\text{—H}_1\text{—Cl}_4$ по сравнению с вакуумом уменьшается в присутствии воды, а длина связи $R(\text{H}_1\text{—Cl}_4)$ увеличивается. Как видно из расчетных данных, приведенных в табл. 1, угол $\angle\text{H}_1\text{—O}_3\text{—K}_4$ увеличивается в присутствии воды по сравнению с вакуумом, а длина связи $R(\text{O}_3\text{—K}_4)$ и величина дипольного момента уменьшаются. На рисунке, a и b приведены оптимизированные структуры комплексов $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$ в водной среде. В табл. 2 приведены геометрические и энергетические параметры оптимизированных комплексов ДМСО/ K^+ и ДМСО/ Cl^- в вакууме и в смешанном растворителе ДМСО— H_2O ($\epsilon = 76,4$). Как видно из данных табл. 2, в комплексе ДМСО/ K^+ длина связи

Т а б л и ц а 1

Геометрические (\AA , град.) и энергетические (Хартри и Д) параметры оптимизированных комплексов $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$ в вакууме и в H_2O

Параметр	RHF/6-31+G(d,p)		Параметр	RHF/6-31+G(d,p)	
	Вакуум	H_2O		$\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$	Вакуум
$R(\text{O}_3\text{—H}_1)$	0,95643	0,95643	$R(\text{O}_3\text{—H}_1)$	0,94694	0,94689
$R(\text{O}_3\text{—H}_2)$	0,94272	0,94272	$R(\text{O}_3\text{—H}_2)$	0,94694	0,94691
$R(\text{H}_1\text{—Cl}_4)$	2,40062	2,40103	$R(\text{O}_3\text{—K}_4)$	2,68244	2,68170
$\angle\text{H}_1\text{—O}_3\text{—H}_2$	102,79182	102,79604	$\angle\text{H}_1\text{—O}_3\text{—H}_2$	105,80468	105,84226
$\angle\text{O}_3\text{—H}_1\text{—Cl}_4$	156,37194	156,32289	$\angle\text{H}_1\text{—O}_3\text{—K}_4$	126,97166	127,08433
$E_{\text{полн}}$	-535,5906154	-535,5906154	$E_{\text{полн}}$	-675,0321585	-675,0321588
Дипольный момент	3,2886	3,2880	Дипольный момент	1,7422	1,7415



Оптимизированные структуры комплексов $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$ (а) и $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$ (б) в среде (H_2O), DMCO/Cl^- в вакууме (в), DMCO/K^+ в среде ($\text{DMCO}-\text{H}_2\text{O}$) (г)

Т а б л и ц а 2

Геометрические (Å, град.) и энергетические (Хартри и Дж) параметры оптимизированных комплексов DMCO/K^+ и DMCO/Cl^- в вакууме и в среде ($\text{DMCO}-\text{H}_2\text{O}$)

Параметр	RHF/6-31+G(d,p)		Параметр	RHF/6-31+G(d,p)
	Вакуум	$\text{DMCO}-\text{H}_2\text{O}$		
$R(\text{S}_2=\text{O}_6)$	1,51847	1,50777	$R(\text{S}_2=\text{O}_6)$	1,50596
$R(\text{C}_1-\text{S}_2)$	1,79160	1,79360	$R(\text{C}_1-\text{S}_2)$	1,79188
$R(\text{C}_7-\text{S}_2)$	1,79158	1,79360	$R(\text{C}_7-\text{S}_2)$	1,79188
$R(\text{O}_6-\text{K}_{11})$	2,48987	2,61394	$R(\text{H}_3-\text{Cl}_{11})$	2,71047
—	—	—	$R(\text{H}_8-\text{Cl}_{11})$	2,71191
$\angle \text{C}_1-\text{S}_2-\text{C}_7$	99,63055	99,10503	$\angle \text{C}_1-\text{S}_2-\text{C}_7$	98,31039
$\angle \text{S}_2=\text{O}_6-\text{K}_{11}$	167,00435	170,78750	$\angle \text{H}_3-\text{Cl}_{11}-\text{H}_8$	56,68262
$E_{\text{полн}}$	-1150,5812633	-1150,5897175	$E_{\text{полн}}$	-1011,1198269
Дипольный момент	5,8893	7,5074	Дипольный момент	7,0829

$R(\text{S}=\text{O})$ в смешанном растворителе укорачивается на 0,0107 Å, а длина связи $R(\text{O}_6-\text{K}_{11})$ увеличивается на 0,12407 Å по сравнению с вакуумом. В комплексе $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$ длина связи $R(\text{O}_3-\text{K}_4)$ в присутствии растворителя укорачивается на 0,00074 Å. Присутствие смешанного растворителя влияет также на дипольный момент комплекса DMCO/K^+ , который увеличивается на 1,6181 Д, в то время как дипольный момент комплекса $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$ в среде (H_2O) уменьшается на 0,0007 Д. Из результатов квантово-химических расчетов следует, что в смешанном растворителе $\text{DMCO}-\text{H}_2\text{O}$ имеет место координационная сольватация (комплексобразование) катиона K^+ электронодонорным центром DMCO .

На рисунке, в и г представлены оптимизированные структуры комплексов DMCO/K^+ в среде ($\text{DMCO}-\text{H}_2\text{O}$) и DMCO/Cl^- в вакууме. Из данных табл. 1 и 2 видно, что расстояние иона K^+ от молекулы воды в присутствии растворителя ($\epsilon = 78,3$) составляет 2,68170 Å, а расстояние того же иона от молекулы DMCO в смешанном растворителе ($\epsilon = 76,4$) составляет 2,61394 Å. Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что комплекс DMCO/K^+ устойчивее комплекса $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$. Об этом свидетельствуют и данные энергии взаимодействия (табл. 3). Теоретические расчеты для комплекса DMCO/Cl^- в вакууме и в среде дополнили результаты экспериментальных исследований: как выяснилось, комплекс DMCO/Cl^- , в отличие от комплекса DMCO/K^+ , неустойчив в смешанном растворителе вода— DMCO , т.е. имеет место отрицательная сольватация Cl^- .

ВЫВОДЫ

Экспериментальные исследования и теоретический анализ ионной сольватации KCl в смешанном растворителе вода— DMCO показали, что при замене гидратной воды на молекулы

Значения $E_{\text{полн}}$ и $E_{\text{вз}}$ (ккал/моль) комплексов $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$, $\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$, DMCO/Cl^- и DMCO/K^+ в вакууме и в присутствии растворителей H_2O ($\epsilon = 78,3$) и $\text{DMCO}-\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon = 76,4$)

Комплекс	RHF/6-31+G(d,p)					
	Вакуум		H_2O		$\text{DMCO}-\text{H}_2\text{O}$	
	$E_{\text{полн}}$, Хартри	$\Delta E_{\text{вз}}$, ккал/моль	$E_{\text{полн}}$, Хартри	$\Delta E_{\text{вз}}$, ккал/моль	$E_{\text{полн}}$, Хартри	$\Delta E_{\text{вз}}$, ккал/моль
$\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$	-535,5906154	-12,37698752	-535,5906154	-10,28004069	—	—
$\text{H}_2\text{O}/\text{K}^+$	-675,0321585	-18,15860444	-675,0321588	-16,06184587	—	—
DMCO/Cl^-	-1011,1198269	-15,92172311	—	—	—	—
DMCO/K^+	-1150,5812633	-34,18656482	—	—	-1150,5897175	-35,05579029

апротонного растворителя ДМСО имеет место компенсация эффекта дегидратации эффектом координационной сольватации (комплексообразования) иона K^+ электронодонорным центром неводного компонента и отрицательная сольватация иона Cl^- .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Liu R., Chi Z., Gao C. // Spectrochim. Acta, Part A. – 2011. – **78**. – P. 523.
2. Grigoryan K.R., Shiladzhyan A.A. // Bioorganicheskaya Khimiya. – 2009. – **35**, N 5. – P. 646.
3. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. – М.: Мир, 1984.
4. Леденков С., Шарнин В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2005. – **48**. – С. 12.
5. Маркарян Ш., Саруханян Н., Казоян Е. // Высокомолекул. соед., Серия Б. – 1995. – **37**, № 1. – С. 163.
6. Chagnes A., Carre B., Willmann P., Lemordant D. // J. Power Sources. – 2002. – **109**. – P. 203.
7. Markarian S.A., Gabrielian L.S., Zatikyan A.L., Bonora S., Trincherо A. // Vibrat. Spectroscopy. – 2005. – **39**. – P. 220.
8. Frisch M.J. et al. Gaussian 03, Revision B04, Gaussian, Inc. – Pittsburgh, PA, 2003.
9. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005.
10. Frisch A., Nielson A.B., Holder A.J. Gaussview Users Manual, Gaussian Inc. – Pittsburgh, PA, 2000.
11. Foresman J.B., Frisch A. Exploring Chemistry with electronic structure methods, 2-nd ed. Gaussian, Inc. – Pittsburgh, PA, 1996.
12. Эрдей-Груз Т. Явление переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976.
13. Jones G., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. – 1929. – **51**. – P. 2950.
14. Gupta R., Singh M. // J. Chem. Sci. – 2005. – **117**, N3. – P. 275.
15. Sacco A., De Giglio A., Dell'Atti A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1983. – **79**. – P. 431.
16. Zamir T., Khan A., Durrani Sh., Uddin F. // Ionics. – 2007. – **13**. – P. 245.
17. Feakins D., Lawrence D.G. // J. Chem. Soc. A. – 1966. – **1966**. – P. 212.
18. Sacco A., De Giglio A., Dell'Atti A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1981. – **77**. – P. 2693.
19. Zamir T., Khan A. // J. Chem. Soc. Pak. – 2005. – **27**. – P. 130.
20. Qadeer R., Khalid N. // J. Chem. Soc. Pak. – 2005. – **27**, N 5. – P. 462.