

**Министерство образования
Российской Федерации
Удмуртский государственный университет**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРО-
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИКОМ-
ПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

Сборник научных статей

Выпуск 2

**Институт прикладной механики УрО РАН
Ижевск 2000**

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ. ЧАСТЬ 1.

© И. Б. Широбоков, А. В. Назаров

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 20.10.2000 г.

Методами компьютерного моделирования в рамках программы HyperChem v5.0 и пакета TINKER v3.7 определены структурные и динамические характеристики гидратации ионов тетраалкиламмония (ТАА). Исследована система: 1 ион TMA^+ + 35 молекул H_2O (потенциал взаимодействия вода–вода и вода–ион TAA^+ – система потенциалов OPLSA). Получены пространственные конфигурации ионов TAA^+ и молекул воды вокруг иона (до 4). Показано, что ион TMA^+ обладает структурообразующим действием, проявляющимся в разрушении системы исходных водородных связей в воде и образованием новых вокруг иона.

Тетраалкиламмониевые соли являются эффективными ингибиторами процесса коррозии в кислых и слабокислых средах. Существенное влияние на механизм и термодинамику этого процесса оказывает гидратация ТАА солей и как следствие значительное влияние на структуру воды, что может изменить механизм передачи протона к поверхности металла и, следовательно, скорость катодного выделения водорода, что было показано в серии ранее выполненных нами работ [1-4]. Это стимулирует изучение этого процесса на макроскопическом уровне физическими методами.

В то же время аспекты взаимодействия этих веществ на молекулярном уровне, представляется весьма актуальным, так как может позволить выявить связь параметров электронной и пространственной структуры ингибиторов с их экспериментально наблюдаемым поведением в исследуемых системах. Этой задаче и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная работа представляет собой численный эксперимент по изучению строения катионов первых пяти членов гомологического ряда тетраалкиламмониевых ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$) солей и изучения процесса их взаимодействия с молекулами воды на примере первого представителя – катиона тетраметиламмония. В ходе расчетов использованы дискретные методы квантовой химии, в частности, приближение "супермолекулы".

Оптимизация геометрических параметров исследуемых ионов проводилась в рамках программы HyperChem 5.0, с использованием метода CNDO [5]. Контроль за сходимостью процесса осуществлялся путём минимизации энергии образования молекулы.

В качестве начального приближения использовали конфигурации на основе теоретического представления о строении данного класса соединений.

Используя теоретические и экспериментальные данные о процессе гидратации и строении гидратной оболочки катионов тетраалкиламмония [6] исследуемый ион $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ с различных сторон окружался последовательно молекулами воды (от 1 до 35). При последующем расчете осуществлялся поиск наиболее энергетически выгодной конфигурации системы (минимум энергии) и соответствующая геометрия системы.

Эти расчеты были выполнены с использованием пакета TINKER v3.7 (Copyright 1990-2000 by Jay William Ponder).

Таким путем находились наиболее энергетически выгодные положение молекул воды относительно иона. На основании полученных конфигурации получали информацию об энергии системы в целом, положении и ориентации молекул воды относительно катиона и друг друга, расстояниях между всеми интересующими частями системы и т.п.

Визуализацию выходных данных, помимо средств пакета HyperChem осуществляли с использованием пакетов программ ChemOffice и RASWIN.

Помимо этого часть вспомогательных программ была написана с использованием языков программирования Fortran и QuickBasic.

Расчёты проводились на компьютерах с использованием процессоров P200MXX, P150, AMD-K6-2-500.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Межатомные расстояния и валентные углы в ионах: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$ представлены в таблице 1. Полученные конфигурации и распределение зарядов для некоторых ионов показаны на рис 1.

Таблица 1. Межатомные расстояния и валентные углы в ионах

Параметр	C-N, Å	C-H, Å	C-C, Å	$\angle\text{CNC}$, гр	$\angle\text{HCN}$, гр	$\angle\text{HCH}$, гр
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	1,430	1,120	—	109,471	111,291	107,592
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	1,445	1,118	1,468	109,256	108,183	104,670
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	1,446	1,119	1,476	109,406	107,704	104,511
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	1,448	1,119	1,478	109,280	107,571	104,382
$(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$	1,535	1,091	1,563	109,327	108,661	105,084

Энергия образования данных ионов представлена в таблице 2.

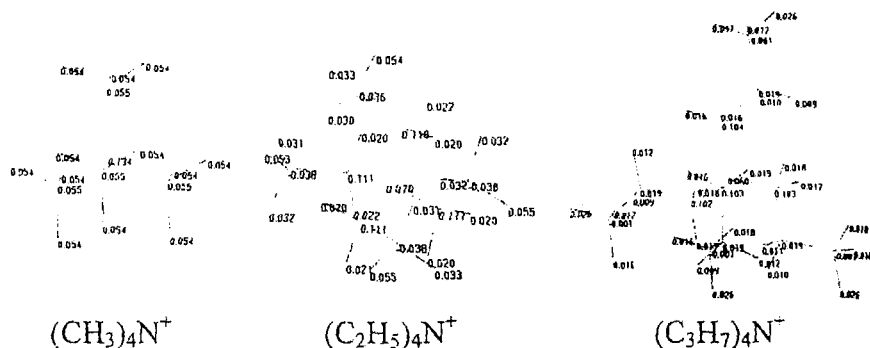


Рис. 1. Геометрические конфигурации и распределение зарядов

Таблица 2. Энергия образования ионов тетраалкиламмония (ккал/моль)

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$
-3634,291	-6792,014	-9951,971	-12940,866	-16049,694

Сравнительный анализ результатов данного гомологического ряда ионов показывает, что с удлинением цепи углеводородных радикалов в ионах происходит уменьшение частичного положительного заряда на центральном атоме азота и увеличение частичного заряда на атомах углерода, непосредственно связанных с центральным атомом азота. Межатомные расстояния C-N и C-C в гомологическом ряду $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ - (\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$ постепенно увеличиваются (табл. 1.), это связано с увеличением силы взаимного отталкивания атомов. Валентные углы CNC с удлинением цепи радикалов в целом не изменяются и составляют величину примерно 109° , то есть тетраэдрическая структура ионов не искажается. Энергия образования ионов (табл. 2) в ряду монотонно возрастает по абсолютной величине. Рост длины углеводородного радикала приводит к закономерному увеличению их степени свободы, что проявляется в закономерном закручивании углеводородных радикалов вдоль своей оси.

При изучении гидратации иона ТМА с небольшим количеством молекул воды были получены энергетические характе-

ристики межмолекулярного взаимодействия в данной системе. На основе полученных данных были получены зависимости энергии выигрыша образования изучаемых систем (рис. 2) и энергии гидратации (рис. 3). Анализ данных кривых, показывает, что при присоединении к иону ТМА 4-5 и 8-10 молекул воды, наблюдается нарушение монотонных зависимостей. Сопоставлении данных точек с геометрическим расположением молекул воды происходит образование законченных устойчивых конфигураций соответственно с 4 и 8-9 молекулами воды. Следует отметить, что первые молекулы воды располагаются пространственно как бы в узлах на равном расстоянии от метильных групп.

Так как в ионе TMA^+ таких мест всего 4, то только четыре молекулы воды могут располагаться на наиболее близком расстоянии от центрального иона и образовывать первый слой молекул. На местоположение следующих молекул воды оказывает влияние не только положение метильных групп, но и предыдущих молекул воды, что приводит к образованию димеров, тримеров и т.д. из молекул воды (рис. 4). Аналогичная картина наблюдается и при 8-9 молекулах воды, но в более размытом виде. В ходе расчетов общее число молекул воды в системе было доведено до 35. Расчет показывает, что во всех случаях наблюдается стремление вытеснить ион TMA^+ из системы молекул воды наружу, что вполне объясняется гидрофобным характером метильных радикалов (рис. 5). Аналогичные расчеты для иона NH_4^+ показывают, что ион аммония прочно удерживается внутри системы из молекул воды.

В целом можно констатировать, что внедрение иона TMA^+ в систему молекул воды приводит к образованию полости, радиус которой составляет около 4 Å. Таким образом уже первый представитель данного гомологического ряда не только внедряется в структуру воды, но и сам обладает структурообразующим действием – наблюдается разрушение системы исходных водородных связей и образование новых вокруг иона.

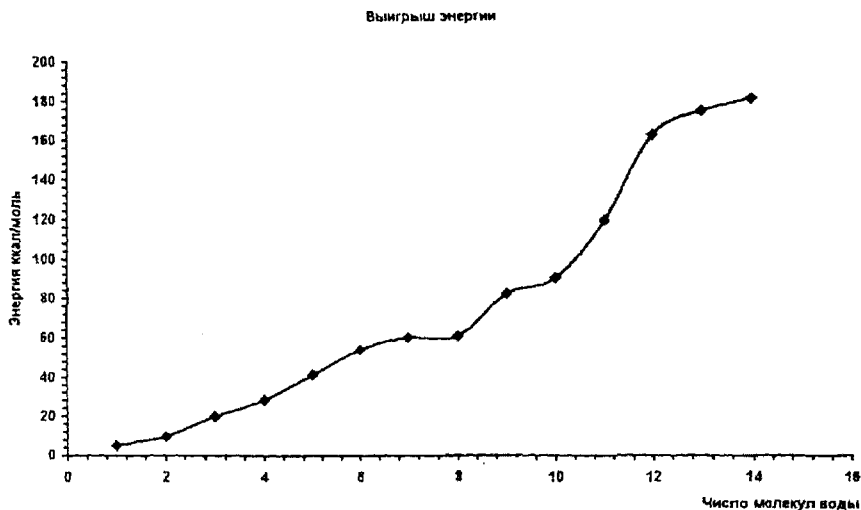


Рис. 2. Зависимость величины выигрыша энергии образования системы из изолированных компонентов (катион TMA^+ и молекул воды).

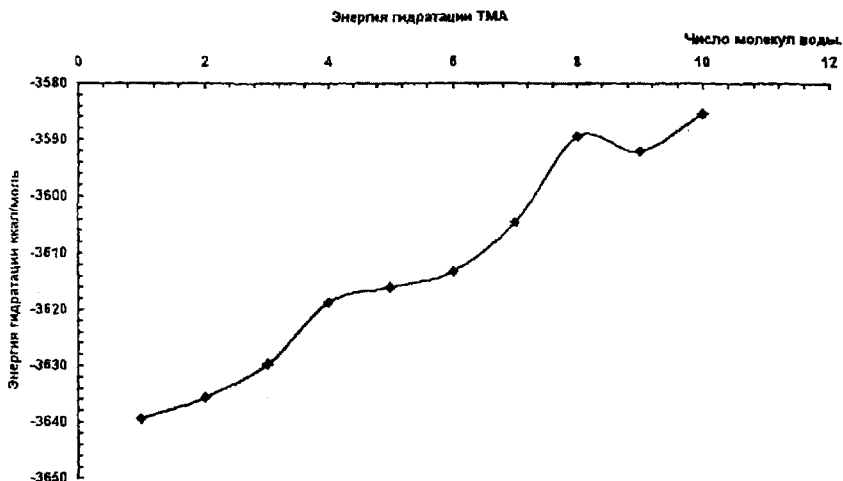


Рис. 3. Зависимость величины энергии гидратации (катион TMA^+ и молекул воды)

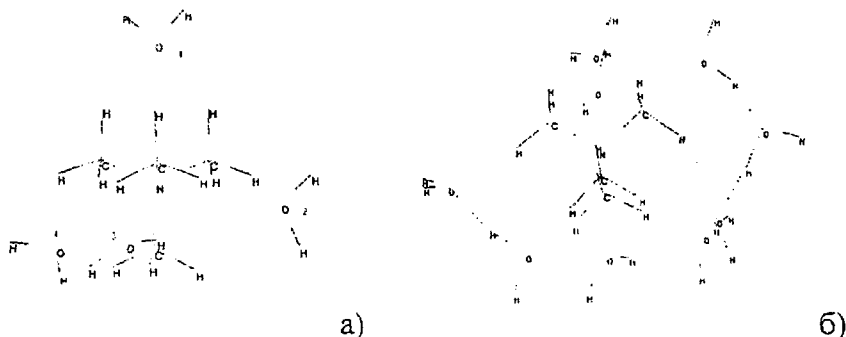


Рис. 4. Взаимное расположение иона ТМА и молекул воды:

а) 4- молекулы воды, б) 9- молекул воды.

Все это приводит к растяжению сетки водородных связей и увеличению числа циклов из большего числа молекул воды (6-8), по сравнению с тем как это наблюдается в системах без иона TMA^+ или в случае ионов с малым радиусом (катионы щелочных и щелочно-земельных металлов) [7].

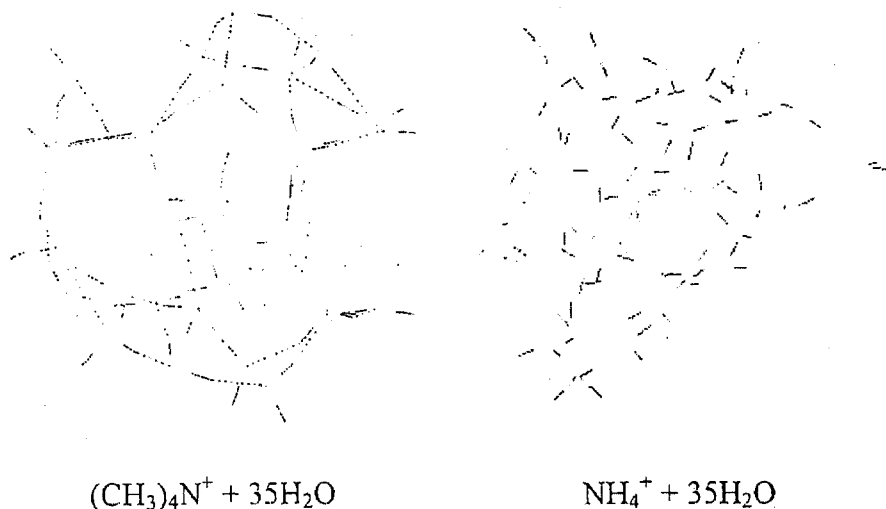


Рис. 5. Сравнительное поведение ионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ и NH_4^+ в системе из 35 молекул воды.

Таким образом в данной работе получены пространственные конфигурации ионов TAA^+ соответствующие тетраэдрическому строению с закрученными вдоль своей оси углеводородными радикалами. Получены устойчивые конфигурации молекул воды вокруг иона (до 4), которые образуют искажённый тетраэдрический каркас вблизи гидрофобных групп иона. Показано, что ион TAA^+ обладает структурообразующим действием, проявляющимся в разрушении системы исходных водородных связей в воде и образованием новых вокруг иона.

Список литературы

1. Плетнев М.А., Широбоков И.Б., Овечкина О.Е., Решетников С.М. // Защита металлов. Т.31, N.4, 1995. с.351-355.
2. Плетнев М.А., Широбоков И.Б., Повеляко Т.А., Решетников С.М. // Защита металлов 1995. Т. 31. N 6. С. 570.
3. Широбоков И. Б., Корепанова Т. А., Плетнев М. А., Решетников С. М. // Защита металлов, 1994, т. 30, № 6, с. 620 – 623.
4. Афанасьев Б.Н., Скобочкина Ю.П., Сердюкова Г.Г. // Физ.-хим. основы действия ингибиторов коррозии. Ижевск. 1990.С.20-27.
5. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. - М.: Химия, 1989.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия. 1976. С. 285-303.
7. А.К. Лященко Координационные числа и характер структурного окружения ионов в водном растворе. \ЖФХ, 1976, т. L, вып. 11.